

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1935-1936

N° 4

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CÉRIQUES

PREMIÈRE PARTIE

(ACTION SUR LES ALCOOLS MONOVALENTS,
LES POLYALCOOLS, LES ACIDES ALCOOLS)

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme Supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le décembre 1935

PAR

André FOUCHET

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
CHARGÉ DU COURS DE PHARMACIE CHIMIQUE
A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ANGERS

JURY { MM. BOUGAULT *Président.*
TASSILLY *Professeur.*
BEDEL *Agrégé.*

LAVAL
IMPRIMERIE BARNÉOUD

—
1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1935-1936

N° 4

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CÉRIQUES

PREMIÈRE PARTIE

(ACTION SUR LES ALCOOLS MONOVALENTS,
LES POLYALCOOLS, LES ACIDES ALCOOLS)

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme Supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le décembre 1935

PAR

André FOUCHET

LICENCIÉ ÈS SCIENCES
CHARGÉ DU COURS DE PHARMACIE CHIMIQUE
A L'ÉCOLE DE MÉDECINE ET DE PHARMACIE D'ANGERS

JURY { MM. BOUGAULT *Président.*
TASSILLY *Professeur.*
BEDEL *Agrégé.*

LAVAL
IMPRIMERIE BARNÉOUD

1935

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUÉRIN, Doyen, O. ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. ✱, ☉ I.
P. DESPORT, Secrétaire, ✱, ☉ I.

Professeurs

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I. Botanique générale.
PERROT, C. ✱, ☉ I. Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I. Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I. Pharmacie chimique.
BOUGAULT, O. ✱, ☉ I. Chimie analytique.
GORIS, O. ✱, ☉ I. Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I. Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I. Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I. Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I. Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I. Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I. Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I., Membre de l'Institut.
DÉLEPINE, O. ✱, ☉ I.
GUERBET, O. ✱, ☉ I.

Chargés de cours

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☉ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ A. Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☉ I. Chimie minérale et Minéralogie.
BACH, ☉ I. Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, ✱, ☉ A.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé, chargé des T. P. de
1^{re} année Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I., agrégés,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I. Micrographie.
LEROUX, ☉ I. Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I. Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et
MASCRÉ, ☉ I., agrégés, chargés des . . . Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR J. BOUGAULT

Membre de l'Académie de Médecine.

Hommage de respectueuse gratitude.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BOQUEL

Directeur de l'École de Médecine et de Pharmacie d'Angers,
Membre correspondant de l'Académie de Médecine.

Témoignage de vive reconnaissance.

RECHERCHES SUR LES DÉRIVÉS CÉRIQUES

PREMIÈRE PARTIE

(ACTION SUR LES ALCOOLS MONOVALENTS, LES POLYALCOOLS, LES ACIDES ALCOOLS)

INTRODUCTION

A l'époque où nous avons entrepris ce travail, nous nous proposons d'étudier l'action des sels cériques sur les polyalcools. Ayant repris auparavant les plus intéressants travaux de Job sur l'oxydation, nous avons été frappé de cette coloration rouge foncé que prend le nitrate cérique quand on l'additionne d'alcool éthylique en vue d'une réduction, la même observation avait été faite par Clèves, Job, Muller qui vraisemblablement ne s'y étaient point arrêtés.

A ce moment, les travaux sur l'oxydation étaient déjà classiques et par analogie avec la coloration rouge du carbonate de peroxyde de cérium obtenu par Job, on était incité à penser que toute coloration semblable d'un composé oxydé du cérium pouvait être rapportée au produit peroxydé.

Nous nous sommes donc arrêté à cette idée bien qu'*a priori* elle eut peu de chance d'être intéressante et nous avons pu vérifier, ainsi que nous le démontrerons dans la suite de ce travail, qu'il ne se fait pas de composé peroxydé dans ces conditions.

Nous avons alors pensé à la possibilité de la formation

d'un composé intermédiaire précédant l'oxydation, et ceux-ci ne sont pas tellement fréquents qu'il n'eût pas été sans intérêt d'en isoler quelques-uns, il fallut y renoncer en raison de l'instabilité du système (Nitrate cérique-Alcool) dans la plupart des dissolvants, ce travail ayant donné un certain nombre de résultats négatifs fut alors abandonné.

La reprise de ce travail a été provoquée par un mémoire de Lortie publié il y a quelques années sur le cérium et ses modalités d'oxydation ainsi que sur quelques sels complexes du cérium.

Les conclusions de son travail, tout à fait en désaccord avec les travaux classiques de Job sur l'oxydation qui jusqu'ici sont restés classiques, nous incita à tout reprendre et à vérifier ses expériences et ses conclusions. En outre, nous avons fait quelques observations nouvelles au cours de ces travaux qui nous ont conduit à développer avantageusement nos idées primitives.

Les directives de notre travail se résument à celles-ci :

1° Action d'un cérinitrate sur l'oxydrile des alcools et des polyalcools et par extension sur celui d'un oxydrile lié à l'azote (ammonium 4c) ;

2° Action d'un céricarbonate sur les polyalcools, les acides alcools et les cétones à forme éolique.

Nous avons adopté pour ce travail la division en chapitres dont l'énumération suit :

1° Basicité des oxydes du cérium et rappel des notions sur les phénomènes d'oxydation concernant ce métal. Préparation des sels utilisés ;

2° Critique des travaux de Lortie sur l'action des sels cériques sur les alcools et polyalcools ;

3° Action du cérinitrate sur les alcools et polyalcools :

a) Étude des conditions de la réaction en général ;

b) Action comparative sur les trois classes d'alcools ;

c) Action comparative sur les polyalcools ;

d) Produits d'oxydation ;

4° La couleur des différents composés du cérium et examen spectroscopique de ces composés ;

5° Action d'un céricarbonate alcalin sur les acides alcools (étude des céritartrates alcalins), les acides phénols, les cétones à forme énolique ;

6° Action du nitrate cérique sur l'oxydrile des ammoniums quaternaires.

Le dernier chapitre concernant les ammoniums quaternaires n'est que l'ébauche d'un travail plus important qui sera publié ultérieurement.

Nous ne saurions clore cette introduction sans adresser un souvenir ému à la mémoire du Professeur G. Perrier, de la Faculté des Sciences de Rennes dont nous fûmes le collaborateur pendant plusieurs années et auquel nous devons notre formation au point de vue expérimental et qui fut toujours pour nous un guide éclairé.

Que M. le Professeur Bougault, de la Faculté de Pharmacie de Paris qui voulut bien nous encourager et nous conseiller au cours de ce travail et accepter la présidence de cette thèse, reçoive ici l'expression de notre vive reconnaissance.

Nous y associons également MM. les Professeurs Tassily et Bedel qui ont bien voulu accepter de faire partie du jury de cette thèse.

Enfin, nous ne saurions oublier d'adresser nos remerciements les plus cordiaux à M. le Professeur Papin, qui mit à notre disposition, avec la plus grande bienveillance, les appareils nécessaires à nos mesures.

N. B. — Nous adressons nos plus vifs remerciements à MM. les Professeurs Bougault, Fleury, Paul, qui ont eu l'amabilité de nous fournir les échantillons d'alcools et de polyalcools qui nous faisaient défaut.

CHAPITRE PREMIER

Principaux dérivés utilisés. Leur basicité. Leurs transformations.

La basicité des oxydes du cérium étant fonction de leurs aptitudes à fournir des complexes, nous passerons rapidement en revue les principaux faits expérimentaux connus se rapportant à cette question.

Oxyde céreux. — Le cérium est le seul des divers métaux de terres rares qui possède deux séries de sels dont la plus oxydée soit nettement différente de son inférieure ; aussi n'est-il pas superflu de montrer les caractères de chaque série en même temps que l'aptitude de chacune à former des sels complexes. Si nous considérons le groupe des terres rares dans leurs sels les plus fréquemment rencontrés en même temps que les plus stables (sels au minimum généralement trivalents), nous trouvons que le cérium se classe l'avant-dernier dans une liste de 13 oxydes de métaux rares de basicité croissante et cette notion remonte aux premiers travaux concernant la séparation analytique de ces divers métaux ainsi que celle de la facilité de décomposition de leurs azolates anhydres.

Tous ces travaux anciens ont été largement confirmés depuis quelques années par les diverses méthodes physiques (électrométriques surtout) qui leur ont été appliquées.

Cet état *céreux* qu'il est intéressant d'examiner dans ses grandes lignes est assez homogène dans la série au minimum que nous envisageons.

Par exemple, nous trouvons que les éthylsulfates (étudiés par Urbain) sont à $18 \text{ H}_2\text{O}$ isomorphes et appartiennent au système hexagonal bipyramidé.

Il y a des azotates doubles à $2 \text{ H}_2\text{O}$ et à $4 \text{ H}_2\text{O}$ avec les métaux alcalins.

Cette basicité élevée donnerait peu de facilité aux sels céreux à entrer dans un complexe formé sur l'anion.

Par ailleurs, il a été signalé pour cette même série au minimum des composés d'addition entre l'oxyde trivalent et les polyphénols en ortho (pyrocatechine-pyrogallol) (13) de réaction amphotère et d'ailleurs assez mal définis au point de vue cristallin.

De ce que nous venons d'exposer rapidement, il ressort que les sels céreux ne sont guère aptes à donner des complexes que si celui-ci se trouve dans le cation.

Signalons cependant de nombreux sels d'acides mixtes, bien étudiés et bien définis de Urbain-Job (8), tels que les oxalochlorures, les oxalonitrates, etc.

Oxyde cérique. — Le cérium tétravalent répond à un oxyde de formule CeO_2 ou à un hydrate Ce(OH)_4 , celui-ci a une existence hypothétique, il revêt surtout la forme colloïdale et a fait l'objet de recherches dans ce sens. Sa basicité est très faible et le classe bien en dessous de celle du moins basique des métaux trivalents. Cet oxyde au maximum semble bien à part du groupe des terres rares généralement trivalent.

Cette faible basicité qui le rapprocherait assez du bismuth et du zirconium, explique que ses sels soient aussi facilement hydrolysables.

Le-sulfate normal $(\text{SO}_4)^2\text{Ce}$ est connu, mais il est décomposé par l'eau en donnant de suite un sel basique ; l'azotate normal est inconnu, on connaît son sel basique $(\text{NO}_3)^3\text{CeOH}$, $3 \text{ H}_2\text{O}$.

Cette hydrolyse laisse à supposer que le Ce tétravalent

aura une certaine aptitude à donner des sels complexes où le métal IV sera associé dans l'anion à un radical acide SO^4 , NO^3 , etc. ; et, en fait, nous avons le droit de le faire entrer dans un anion complexe, nous pourrions ainsi nommer un cérissulfate, un cérinitrate d'une base déterminée qu'on peut écrire $[\text{Ce}(\text{SO}^4)^4]\text{M}^2$, M = élément monovalent. On trouve avec diverses bases organiques azotées des cérissulfates, par exemple avec urée, guanidine, pyridine, qui sont définis et qui souvent donnent des cristaux déliquescents.

On pourrait en dire de même des chlorures cériques, peu stables il est vrai, mais dont les sels répondraient à un acide hypothétique CeCl^6H^2 et donnant des cérichlorures ; on connaît ainsi divers dérivés avec antipyrine, pyridine, etc.

Si l'on considère les sels cériques alcalins, nous trouvons des sels doubles qui méritent le qualificatif de complexes, plutôt imparfait.

Parmi ceux-ci, nous pouvons signaler les céricarbonates que Lortie a isolés à l'état cristallisé, sur lesquels nous aurons l'occasion de revenir plusieurs fois au cours de ce travail ; puis les céritartrates formés en milieu alcalin et qui constituent un complexe du type des émétiques et dont nous présentons l'étude au chapitre VI.

Sels de cérium utilisés.

Le *carbonate céreux*, corps insoluble dans l'eau, très stable quand il est sec est micro-cristallin. Avec les métaux alcalins, il donne de nombreux sels doubles plus solubles, hydrolysables par l'eau par dilution, mais solubles dans du carbonate de potassium en solution saturée, et sous cette forme très aptes à la peroxydation au contact de l'air ainsi que nous le verrons à propos des sels cériques.

L'*oxalate céreux* qu'on rencontre généralement comme le premier des sels servant à l'obtention des autres sels de cérium. Il est presque totalement insoluble dans l'eau, ce

qui lui permet de servir comme moyen de séparation des métaux voisins. Nous nous en sommes servi comme matière première pour la préparation de quelques sels de cérium.

Nitrate céreux. — Nous l'avons facilement obtenu à partir du sel précédent en traitant celui-ci par NO^3H en présence d'un peu de H_2O^2 , l'acide organique est ainsi détruit et l'on obtient facilement le nitrate céreux qui cristallise aisément. La solubilité dans l'eau est notable ainsi que dans l'alcool. C'est lui qui nous a servi le plus souvent pour la préparation du nitrate cérique qui nous a été nécessaire.

Nitrate cérique. — Ce sel a été constamment à la base de toutes nos recherches, nous avons dû le préparer et en connaître toutes les propriétés. Sa préparation est aisée, surtout quand on part de sels de cérium précipités purs. La matière première la plus facile d'accès est le carbonate céreux ou l'oxalate céreux ainsi que nous l'avons indiqué précédemment.

Le nitrate céreux additionné de nitrate d'ammoniaque est soumis à l'électrolyse, la cathode étant placée dans un vase poreux, l'anode étant de faible surface et plongée dans de l'eau acidulée par NO^3H . La concentration à basse température suivie d'une précipitation en milieu très azotique permet d'obtenir facilement le sel cristallisé qui se présente en fins cristaux rouges ayant la couleur du bichromate de potasse. La solubilité dans l'eau est assez considérable, 2 pour 1 partie d'eau, sa solution neutre s'hydrolyse à partir de 60° - 70° et laisse précipiter un sel basique.

Comme particularité intéressante, nous devons signaler que le nitrate cérique est soluble dans l'éther et que celui-ci l'enlève à une solution azotique de valeur 6 à 8 N, on arrive ainsi à récupérer par l'éther 97 à 98 o/o du sel cérique existant. Cette propriété est utilisable par exemple pour séparer le cérium d'autres métaux (Imre (6)).

Cette solubilité dans l'éther, ainsi que nos expériences personnelles nous ont permis de le constater, ne s'applique que si celui-ci est hydraté.

Outre ce sel ammoniacal ⁽¹⁾, qui est de tous les sels le plus facile à préparer, il existe de nombreux sels doubles, avec le manganèse, le cobalt et le magnésium, qui présentent des couleurs allant du rouge au grenat (Meyer et Jacoby (12)).

Conditions d'oxydation du cérium.

Milieu alcalin. — L'oxydation en milieu alcalin observée depuis longtemps n'avait jamais été approfondie quant à son mécanisme et jusqu'aux travaux de Job (8), on le connaissait mal. On considère aujourd'hui les théories émises par ce savant comme classiques et correspondant bien à la réalité des faits observés.

La stabilité des divers sels varie avec la réaction du milieu : alcalin (CO^3K^2), acide (NO^3H), ou bien neutre.

Chacun des oxydants choisis opère dans un milieu déterminé : par exemple H^2O^2 oxyde et peroxyde en milieu alcalin carbonaté. Le PbO^2 ou le BiO^2 en milieu acide à froid ; le permanganate et le persulfate de K en milieu neutre donnent des sels cériques.

Considérons le milieu alcalin carbonaté, le plus intéres-

(1) Nous nous excusons par avance si dans le texte nous employons parfois l'expression cérinitrate au lieu de nitrate cérique. En effet un certain nombre d'auteurs les ont ainsi qualifiés parce qu'ils semblent bien fonctionner comme formant un ensemble qui pourrait être assimilé à un anion complexe. Nous reconnaissons cependant que tant que le nitrate cérique reste tel il doit conserver son nom et qu'on ne doit le considérer comme un acide cérinitrique que lorsqu'il est engagé dans une combinaison où il fonctionne en totalité comme anion complexe. Il faut retenir cependant que jusqu'ici on ne peut considérer le nitrate cérique comme dissimulant les propriétés de chacun de ses constituants lorsqu'il est engagé dans un complexe analogue à celui que nous trouverons au dernier chapitre.

sant. Nous avons indiqué que le carbonate céreux était soluble dans une solution saturée de CO^3K^2 , si l'on agite cette solution à l'air, on constate qu'elle prend une couleur orangée qui brunit lorsque la concentration augmente. L'analyse du phénomène coloré qui s'est ainsi produit mérite d'être rappelée et trouvera son utilité au cours de l'exposé de nos recherches.

Lorsqu'on additionne ce liquide brun d'un peu de carbonate céreux en l'absence d'air, on voit la solution changer de couleur et devenir jaune, analogue à celle d'un sel cérrique quelconque ; une addition plus considérable ne modifie plus cette coloration, selon toute vraisemblance le produit brun a cédé une partie de son oxygène au sel céreux en le faisant devenir cérrique, état définitif dans ces conditions.

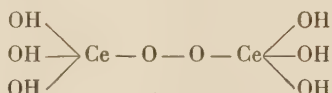
Nous avons la possibilité de confirmer cette expérience de réduction par une autre aussi expressive. Si nous additionnons la même solution de cérium brune d'un autre réducteur, un arsénite par exemple, nous assistons à un phénomène identique ; la solution devient jaune définitivement sans jamais devenir incolore.

Nous avons donc, dans l'un et l'autre cas, à partir du liquide brun obtenu un même corps qu'on a pu identifier avec une solution de carbonate cérrique dans le carbonate de potasse, ce que nous appelons un céricarbonate. On a pu, d'autre part, montrer par des dosages comparatifs d'oxygène que le produit brun possède un atome d'oxygène labile ; que le produit jaune contient un demi-atome de O de plus que l'oxyde inférieur Ce^2O^3 , mais que cet oxygène est moins mobile que celui de l'oxyde supérieur, ce qui n'est pas pour nous surprendre.

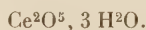
Cet oxygène, cependant, est susceptible d'être reporté sur d'autres corps, par exemple sur le glucose. Si l'on agite la solution jaune avec du glucose, celui-ci décolore la solution en la ramenant à l'état céreux incolore et, sous cette forme,

il est revenu à son état primitif et par conséquent nous avons parcouru un cycle complet. Mais sous cette forme primitive, il peut reprendre par oxydation à l'air la forme brune, laquelle est capable de réduction à nouveau au moyen du glucose ; nous voyons que théoriquement du moins, cette quantité limitée de cérium pourra oxyder une quantité illimitée de glucose. Ces divers exemples montrent bien tout ce qu'on peut attendre de cette oxydation spontanée.

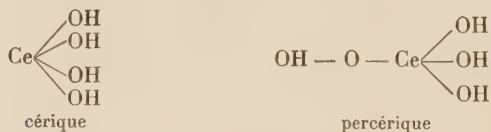
Plusieurs interprétations ont été données de ces faits par divers auteurs, tels que Baur (10), Engler (9), etc. ; celle de Job (16) a prévalu jusqu'ici. Selon lui, l'oxygène se fixe à l'état moléculaire sur deux molécules d'hydrate céreux en donnant un hydrate de peroxyde :



qu'on peut écrire globalement :



Ce corps appelé oxyde primaire (non isolé) est dédoublable par l'eau en :



celui-ci correspondant au carbonate percérique que nous avons signalé.

Nous avons vu qu'on avait justifié ces formules en donnant les proportions respectives d'oxygène libérable.

Il nous faut examiner maintenant l'action des acides sur les oxydes de ces trois séries :

1° Avec oxyde céreux, aucune action bien remarquable,

il y a dissolution conduisant au sel correspondant à l'acide ;

2° Avec oxydes *cériques*, dissolution simple s'il s'agit d'acides minéraux ou organiques forts et obtention du sel de l'acide employé, exception faite pour les hydracides qui sont oxydés en mettant en liberté l'élément correspondant ;

3° Avec oxydes *percériques*, formation transitoire d'un sel *cérique* et d'eau oxygénée, les deux corps ne pouvant coexister dans une même solution, il y a une oxydo-réduction qui ramène tout à l'état *céreux* avec dégagement d'oxygène.

Il faut retenir de cette étude deux points importants :

1° Un milieu neutre, ou mieux alcalin, est nécessaire pour la formation ou le maintien de l'état *percérique* ;

2° Un milieu acide lui est défavorable puisqu'il tend à sa destruction, en favorisant son retour à l'état *céreux* ;

3° Le sel *cérique* peut exister indifféremment, soit en milieu acide, soit en milieu alcalin.

Oxydation en milieu acide.

En milieu acide, le passage de l'état *céreux* aux oxydes supérieurs se fait aisément, mais ne dépasse jamais le stade *cérique*. C'est ainsi que le traitement par les PbO^2 ou BiO^2 en milieu acide SO^4H^2 ou NO^3H conduit uniquement à l'état *cérique*. Lorsque les conditions expérimentales sont bonnes, la transformation peut être quantitative et servir au dosage ainsi que nous verrons plus loin.

Inversement, il est possible à partir du sel *cérique* dissous en milieu acide d'obtenir sa régression vers l'état *céreux* au moyen d'un oxydant tel que l'eau oxygénée ou le permanganate, ainsi que A. Job (8) l'a indiqué le premier.

Avec l'eau oxygénée, il est même aisé de constater au moment de l'addition de chaque goutte, la formation d'une auréole brune qui dénote la présence fugace du peroxyde instable en milieu acide. On peut donc considérer comme

bien acquis à l'heure actuelle les milieux à réaliser pour la conservation de chacun des divers états oxydés du cérium.

Dosage du cérium. Techniques employées.

Au cours de ces recherches, nous avons choisi les méthodes de travail les mieux adaptées à nos besoins ; on peut les séparer en deux groupes.

Méthodes pondérales. — Tout sel de cérium à acide volatil, quelle que soit sa valence, donne après calcination un oxyde CeO^2 le plus stable à chaud.

Nous avons appliqué ce procédé avec des sels ne contenant aucun autre métal. Si le corps est dissous et exempt d'autres métaux, on emploiera avec avantage le procédé par précipitation avec H^2O^2 en milieu ammoniacal ; tout le cérium se sépare à l'état de CeO^3 qu'on pèse facilement après calcination sous forme de CeO^2 .

Enfin nous avons eu besoin souvent de connaître le sérium cérique sans tenir compte du sel céréux existant ; c'est alors que nous avons eu recours aux méthodes volumétriques.

Méthodes volumétriques. — La meilleure est celle indiquée par A. Job, basée sur la réduction en milieu acide d'un sel cérique par H^2O^2 (cette méthode n'est qu'un cas particulier des dosages oxydo-réducteurs par H^2O^2 , hypobromite — MnO^4K).

Voici l'explication de cette réaction :



d'où une molécule sel cérique correspond à 1 atome de O.

Elle permet de déterminer la quantité de Ce^{IV} contenue dans un sel cérique quelconque ; elle peut être étendue à l'évaluation totale du cérium dans l'un de ses sels.

On oxyde *Ce* en milieu acide à l'état de Ce^{IV} . Les moyens employés dans ce but sont nombreux, ils n'ont pas tous la même valeur. On emploie toujours un peroxyde, Job a préconisé PbO^2 à froid en milieu azotique pendant dix minutes.

On a préconisé aussi la transformation en milieu azotique par le persulfate d'ammoniaque à l'ébullition (dix minutes) en présence d'un peu d'azotate d'argent, ayant pour but de catalyser la réaction. La titration du sel cérique obtenu se fait par H^2O^2 suivant la méthode indiquée précédemment.

Nous avons employé, suivant les cas, l'une ou l'autre de ces méthodes qui nous ont toujours donné satisfaction.

Une étude comparée de ces divers procédés a été publiée par Autié (11).

CHAPITRE II

Critique des travaux de Lortie.

Après avoir indiqué précédemment comment nous avons été orienté vers l'étude de l'oxydation du cérium, nous croyons utile de réunir dans ce chapitre la critique des passages du travail de Lortie que nous considérons comme litigieux ; nous avons repris la plupart des expériences mentionnées ⁽¹⁾ et ceci nous a conduit à des conclusions différentes et mieux en harmonie avec les notions aujourd'hui classiques sur les phénomènes d'oxydation.

Voici les divers paragraphes du travail de Lortie qui nous intéressent :

1° Étude des combinaisons du cérium quadrivalent avec le gaz CO^2 et les carbonates alcalins ;

2° Combinaisons du cérium trivalent avec l'acide tartrique et les tartrates alcalins ;

3° Étude de la peroxydation du cérium en milieu alcalin et en milieu acide.

1. — Étude des combinaisons du cérium quadrivalent avec CO^2 et les carbonates alcalins.

Job avait préparé le céricarbonate de potasse en traitant par un excès de carbonate de potassium une solution de nitrate cérique ammoniacal ; le carbonate cérique formé se dissout en donnant un complexe où le cérium se trouve en

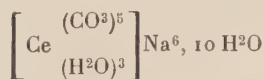
(1) Nous avons volontairement laissé de côté le chapitre qui traite des relations isomorphiques de divers complexes céreux.

quelque sorte dissimulé dans l'anion en donnant un céricarbonate de potassium ; il réussit de cette façon à préparer une solution contenant à l'état dissous 23 g. de CeO^2 dans 1 000 cm^3 de CO^3K^2 à 60 o/o.

Cette solution est restée rebelle à toute cristallisation et Job ne réussit pas à isoler un corps de composition correspondant à un céricarbonate de potassium cristallisé, simple question semble-t-il de solubilité de ce corps dans la solution de CO^3K^2 . Lortie fut plus heureux et réussit à faire cristalliser le céricarbonate de sodium, et nous pouvons confirmer ses résultats.

Voici cette préparation relativement facile :

Solution de 15 g. de cérinitrate d'ammonium dans 25 cm^3 d'eau. Cette solution, ajoutée lentement à une autre de carbonate de soude à 25 o/o, donne une solution jaune de céricarbonate de sodium qu'on clarifie par centrifugation. La solution abandonnée à elle-même cristallise en petits cristaux jaunes auxquels l'analyse permet de donner la formule :



Ainsi qu'on le voit, une partie de l'eau de cristallisation fait partie intégrante du sel, ce qui résulte des expériences de déshydratation de Lortie et qui ne semble pas discutable.

L'oxygène actif est au stade cérique, ce qu'on vérifie facilement par un dosage avec H^2O^2 en milieu acide.

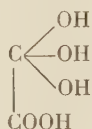
Nos divergences avec Lortie vont porter particulièrement sur l'interprétation de l'action des acides sur ce corps.

Lorsqu'on fait réagir divers sels, tels que phosphates alcalins, sulfates alcalins, on ne constate aucune action rapide, un sel basique se forme toujours au bout d'un certain temps. Avec les acides organiques simples, acide acétique et ses homologues, simple dissolution du sel sans altération.

Avec les diacides, acide oxalique par exemple employé en excès, on obtient une coloration ou plutôt un précipité rouge d'un corps peu stable qui ne tarde pas à disparaître pour laisser place à un oxalate cérique. Lortie a voulu y voir la possibilité de la formation d'un dérivé percérique sans en avoir aucunement la preuve.

Nous avons fait réagir ces acides sur le cériquearbonate en l'absence d'oxygène sans qu'il soit possible d'éviter cette coloration ; nous devons donc à tout prix laisser de côté toute idée de peroxydation, mais cette coloration très fugace que nous n'avons pu stabiliser, reste jusqu'à nouvel examen, sans explications.

Un récent travail de Duquesnois reprenant une idée de Grimaux concernant la forme *carbérine* de l'acide oxalique en solution, indique la possibilité de lui attribuer une formule dissymétrique, c'est-à-dire ayant sur l'un des carbones trois oxydriles, ce qui conduirait à un acide alcool :



Ceci contribuerait à expliquer cette coloration tout à fait *exceptionnelle* que donne le cériquearbonate en présence d'un excès de solution concentrée d'acide oxalique, que nous retrouvons avec tous les acides alcools.

Action des acides minéraux. — Les cristaux de cériquearbonate de sodium se dissolvent avec effervescence dans les acides sulfurique et azotique en donnant les sels cériques correspondants mélangés des sels alcalins.

Avec l'acide chlorhydrique, la réaction se complique d'une oxydation de cet acide par le sel cérique. En effet, cette dissolution donne un liquide rouge foncé instable, décomposable en Cl^2 , CeCl^3 et HCl , ce qui répond sans doute à

un chlorure cérique $CeCl^6H^2$. Nous avons aisément vérifié que le corps ainsi produit correspond à l'état cérique et non percérique.

Cette réaction semble tout à fait analogue à celle de l'HCl sur PbO^2 ou MnO^2 .

Action des acides phénols. Acide salicylique. — Cet acide agissant sur un excès de céricarbonate de sodium, donne une solution rouge-brun se conservant assez bien, il en est de même pour une solution de salicylate de soude, on obtient ainsi directement une solution rouge-brun assez stable.

Étant donné l'impossibilité d'isoler ce composé rouge, Lortie a indiqué un mode de préparation direct qui l'a conduit à un corps insoluble rouge-brun qu'il a assimilé à un corps peroxydé. Les conséquences de ces conclusions hâtives étant assez importantes, nous nous permettrons d'en faire une critique détaillée.

Voici le mode de préparation auquel s'est arrêté Lortie : Mélanger en proportions déterminées, carbonate de sodium, nitrate cérique ammoniacal, salicylate de sodium, préalablement secs, ajouter l'eau ; on constate alors une effervescence notable et l'apparition d'un produit brun chocolat insoluble dans l'eau.

Le produit lavé et séché présente la composition centésimale suivante :

Ce	33,09 o/o	C	29,12 o/o
H	2,92 o/o	O	34,87 o/o

et Lortie lui assigne la formule suivante :



et indique quelques-unes de ses propriétés, par exemple :

« Avec les acides sulfurique ou nitrique concentrés, il donne un dégagement d'oxygène ».

« Il brûle facilement quand on le chauffe au-dessus de 200° ».

Aucun de ces deux caractères ne permet d'affirmer qu'il s'agit d'un salicylate percérique.

Nous avons répété cette préparation et obtenu un produit exactement semblable comme aspect et comme composition, nous persistons à penser que ce n'est pas un corps pur, car nous n'avons, en effet, aucun critérium de sa pureté.

Pour définir ce sel, il faudrait montrer :

- 1° qu'il contient tout son carbone à l'état d'acide salicylique ;
- 2° qu'il est à l'état supérieur d'oxydation ;
- 3° qu'il ne se forme pas en l'absence d'oxygène.

Recherche de l'acide salicylique. Action des acides. — L'acide acétique dilué au demi n'attaque pas ce corps, les acides minéraux dilués à la concentration normale l'attaquent peu, les acides concentrés au demi ou au tiers l'attaquent avec effervescence et dégagement de CO^2 et *non d'oxygène*.

Ce dégagement de CO^2 peut être interprété de deux façons :

a) Si nous avons un sel, soit cérique, soit percérique mélangé à une matière organique, nous pouvons avoir en présence d'acide concentré une oxydation analogue à une oxydation chromique qui expliquerait le dégagement de CO^2 .

b) Nous pourrions aussi supposer que le cérium est à l'état de carbonate donnant un dégagement de CO^2 avec les acides ; nous devons toutefois constater que ce produit n'est pas attaqué par l'acide acétique au demi.

Action du CO^3Na^2 dissous. — Le salicylate percérique trituré avec une solution de CO^3Na^2 donne de suite un précipité blanc que nous avons identifié au carbonate cérique et une matière colorante brune qui reste en solution (aucun dégagement gazeux ne se produit). Ce précipité lavé et cen-

trifugé nous a donné une quantité de cérium en CeO^2 de 0,320 g. correspondant sensiblement à celle contenue dans le produit original et dosée par calcination, nous avons le droit d'en déduire que dans ce composé tout le Ce est à l'état céreux.

La solution brune dans le carbonate de sodium ne permet d'y déceler que des traces d'acide salicylique et une substance brune provenant de l'oxydation alcaline de l'acide phénol.

Essai de formation en l'absence d'oxygène. — Nous avons mélangé avec précaution les trois constituants préalablement desséchés. Le tout a été placé dans une cloche à vide où l'on a, en outre, placé un mélange potasse et pyrogallol pour absorber le restant d'oxygène.

Ces précautions étant prises, le mélange a été additionné d'eau et nous avons pu observer les mêmes phénomènes qu'à l'air libre : vive effervescence et brunissement de la masse.

Une remarque s'impose quand on examine la formation à l'air libre du salicylate percérique : dans le mélange salicylate, nitrate cérique, carbonate, il se fait un vif dégagement de CO^2 et la coloration brune apparaît de suite avec son intensité. Il semble donc difficile d'admettre *a priori* une autoxydation dans de telles conditions.

En résumé, ce composé rouge-brun est un mélange contenant du carbonate céreux, sans doute mélangé de produits brunâtres de destruction de la fonction phénol et contenant en outre quelque peu d'acide salicylique inaltéré.

Ceci n'exclut pas la possibilité de l'existence d'un céri-salicylate de sodium signalé par Orlow puis Lortie, sans détails de préparation, qu'on peut écrire :



Ceci n'est pas impossible étant donné ce que nous savons de la formation de divers complexes métalliques avec les phénols.

La faute fondamentale de Lortie consiste à admettre que le degré cérique devient percérique par simple autoxydation, ceci est tout à fait contraire à ce que nous savons ; il y faut ajouter un peroxyde tel que H^2O^2 pour franchir ce degré, lequel ne peut exister en milieu acide ; enfin si le milieu est alcalin ou neutre, le peroxyde formé demeure, mais alors il ne dérive plus d'une autoxydation.

2. — Combinaisons du cérium trivalent avec l'acide tartrique et les tartrates alcalins.

(Les observations concernant ce paragraphe seront examinées dans le chapitre relatif aux céritartrates alcalins).

3. — Etude de la peroxydation du cérium en milieu alcalin et en milieu acide.

L'observation primitive de la coloration rouge que donne le nitrate cérique avec l'alcool éthylique, avait été faite primitivement par Cleves (1), Job (2) l'avait également signalée. Puis Muller (3), incidemment, avait signalé que la glycérine donne avec le nitrate cérique un produit rouge, aucun d'entre eux n'avait jugé à propos de l'étudier. Enfin nous-mêmes, dans un travail inédit, nous avons pu généraliser cette réaction et l'étendre à tous les alcools, nous avons été frappé par cette coloration rouge grenat qui ressemblait un peu à celle du peroxyde de cérium. Nous avons alors, quelque surprenant que cela puisse paraître, voulu rechercher si vraiment on avait affaire à un dérivé peroxydé. Nos expériences ayant été négatives d'une part et, d'autre part, en présence des difficultés rencontrées pour stabiliser

et isoler ce produit rouge, nous avons complètement abandonné ces recherches ; il a fallu qu'un travail publié par Lortie (4) et contenant des inexactitudes importantes, nous décidât à compléter nos recherches et à vérifier les expériences de cet auteur.

Voici les procédés d'analyse que nous avons suivi pour mettre en évidence, le cas échéant, un oxygène actif :

1° Action de H^2O^2 sur le nitrate cérique (A. Job) en milieu acide suivant la réaction :



Cette réaction peut s'effectuer soit volumétriquement, soit par la mesure du volume d'oxygène dégagé dans un uréomètre.

La même réaction a été effectuée en présence de quantités variables d'éthanol.

La rapidité de cette réaction en milieu dilué ne nous permet pas de supposer que l'alcool puisse avoir une influence perturbatrice appréciable.

Voici les résultats de ces deux séries d'expériences :

Gazométriques.

$(\text{NO}^3)^4\text{Ce} \frac{\text{M}}{10}$	Ethanol ajouté	Oxygène dégagé
10 cm ³	1 cm ³	44 cm ³
10 cm ³	2 cm ³	43 cm ³
10 cm ³	4 cm ³	42 cm ³
10 cm ³	0 cm ³	46 cm ³

Volumétriques.

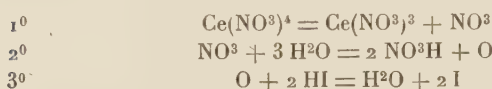
$(\text{NO}^3)^4\text{Ce} \frac{\text{M}}{10}$	Ethanol ajouté	O^2H^2 utilisé
10 cm ³	1 cm ³	3,8 cm ³
10 cm ³	2 cm ³	3,7 cm ³
10 cm ³	4 cm ³	3,8 cm ³
10 cm ³	0 cm ³	4 cm ³

Dans l'ensemble, ces divers dosages ne mettent en évidence aucun oxygène actif, une légère diminution de 1-2 et 4 indique l'action réductrice commençante de l'alcool.

Comme seconde épreuve, nous avons fait réagir sur un excès d'iodure de potassium le nitrate cérique additionné ou non d'un alcool, le tout en solution diluée suivant la réaction :



qui peut être scindée en les réactions suivantes :



L'iode en excès est titré à l'hyposulfite de soude, nous avons obtenu les résultats suivants :

$(\text{NO}_3)_4\text{Ce} \frac{\text{M}}{10}$	Ethanol ajouté	Hyposulfite $\frac{\text{N}}{10}$
—	—	—
10 cm ³	1 cm ³	17 cm ³
10 cm ³	2 cm ³	17 cm ³
10 cm ³	4 cm ³	16 cm ³
10 cm ³	0	18 cm ³

Nous constatons dans ces quatre expériences non pas une augmentation du pouvoir oxydant, mais plutôt un affaiblissement dû à l'action réductrice commençante de l'alcool, il s'ensuit donc que comme précédemment, on ne peut en déduire qu'il y ait eu peroxydation en présence d'alcool.

CONCLUSION

De l'ensemble de ces faits expérimentaux et des considérations théoriques qui les accompagnent, nous ne pouvons qu'infirmer la possibilité de toute peroxydation dans l'action du carbonate cérique ou du nitrate cérique sur les alcools et polyalcools.

CHAPITRE III

Action du nitrate cérique sur les alcools et polyalcools.

Alcools monovalents.

Nous avons indiqué antérieurement que les corps ayant un oxydrile alcoolique ou phénolique donnaient avec plus ou moins d'intensité une coloration rouge dont nous étudions les variations dans le paragraphe suivant. Nous voudrions ici rapidement passer en revue les corps que nous avons examinés au moins qualitativement ; l'étude des principaux d'entre eux étant développée plus loin.

Nous avons successivement étudié les corps ayant une fonction alcool simple 1°, 2°, 3° et même quelques autres corps ayant en outre une fonction aminée ; ceux-ci n'ayant été l'objet, au cours de ce travail, que d'une étude très sommaire.

Les alcools miscibles à l'eau tels que méthanol, éthanol, propanol, butanol, pentanol et quelle que soit leur classe, donnent avec une solution de nitrate cérique une solution rouge foncé destructible au bout d'un temps variable avec la nature du corps considéré ⁽¹⁾.

(1) Les produits d'oxydation sont tout d'abord des aldéhydes ainsi que nous l'avons vérifié, mais la lenteur de l'oxydation dans beaucoup d'exemples fait que l'aldéhyde est oxydé ensuite bien que plus lentement et nous obtenons l'acide correspondant.

Si l'on fait agir le nitrate cérique en solution très concentrée sur les alcools peu solubles dans l'eau, butanols, pentanols, on observe la formation d'un corps rouge foncé qui passe en solution dans la couche alcoolique.

Les homologues insolubles dans l'eau et les alcools terpéniques, rhodinol, géraniol, les alcools cycliques (cyclohexanol), benzylique, cinnamique, dissolvent le cérinitrate pur en donnant une coloration rouge foncé qui se réduit progressivement et très lentement. Cette vitesse de décoloration que nous n'avons pas étudiée à fond est de l'ordre de 150 à 200 heures pour les alcools primaires, par exemple, à la température de 15°. Cette vitesse de réaction est en rapport avec la nature de la chaîne, linéaire, ramifiée ou cyclique et avec la solubilité du cérinitrate dans l'alcool considéré.

Il est intéressant de constater cette dissolution du composé cérique rouge dans le corps à fonction alcool considéré. Nous avons d'ailleurs signalé à l'un des précédents chapitres la solubilité du nitrate cérique dans l'éther hydraté.

Essai des corps aminés. — Nous avons seulement expérimenté l'amino-éthanol (alcool primaire), le diéthylamino-propanol (alcool tertiaire), la triéthanolamine $N \equiv (CH_2OH)^3$.

Ces divers corps qui possèdent au moins une fonction alcool liée au carbone dans les deux premiers cas, liée à l'azote dans le dernier, donnent avec le cérinitrate la coloration caractéristique de la fonction alcool, mais elle est beaucoup plus fugace (la décoloration est atteinte en dix minutes environ), en outre, elle fait place au bout de quelques jours à un composé rouge foncé assez stable, d'une teinte différente du produit primitif, nous ne l'avons pas étudié jusqu'ici.

Essais sur les corps à OH phénolique. — Avec les phénols, réaction rouge foncé accompagnée d'une destruction rapide du corps ; décomposition profonde dans le cas des phénols

facilement altérables comme le phénol ordinaire ou les polyphénols. Avec les phénols plus résistants comme le thymol, il y a formation de dithymol ainsi qu'avec le naphtol B. où il y a formation de dinaphtol.

Enfin, nous avons étendu cette réaction aux oxyquino-
léines, et avons encore constaté que cette solution rouge-
brun disparaissait rapidement en devenant incolore.

Nous n'avons pas étendu ces recherches sur les phénols, parce que cela sortait du but que nous nous étions proposé ; d'ailleurs, quand les phénols sont profondément altérés comme c'est ici le cas, ils donnent naissance à de nombreux produits de dégradation difficiles à séparer et sans intérêt immédiat pour notre travail. Il faut cependant noter exceptionnellement que dans le cas du cérium, l'altérabilité est plus profonde en milieu acide (cérinite) qu'elle ne l'est en milieu alcalin (céricarbonate).

Nous devons donc retenir de cette première étude que le *nitrate cérique possède cette propriété spécifique* de donner avec les corps ayant *une ou plusieurs fonctions alcool ou phénol*, une *coloration rouge foncé* que nous pouvons considérer comme un produit intermédiaire formé entre les fonctions alcool et le nitrate cérique.

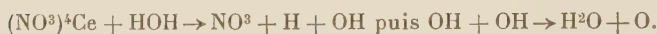
Nous sommes autorisé, connaissant le processus de nombreuses réactions, à penser qu'on ne passe pas d'emblée d'une forme à une autre sans qu'il y ait préalablement un état intermédiaire instable que nous ne sommes pas en mesure d'isoler.

Examinons maintenant à quel type d'oxydation appartient cette action du nitrate cérique.

Les sels métalliques qui sont capables de se réduire au contact d'un accepteur quelconque, minéral, mais surtout organique, ne sont pas extrêmement nombreux. Ceux dont l'influence est la plus marquée sont les sels cériques, le FeCl_3 , le ferri-cyanure de potassium. Les deux derniers sont généralement considérés comme étant des oxydants

doux et employés comme tels. Le sulfate cérique a fait l'objet de nombreuses applications analytiques et il a été proposé pour divers dosages par oxydation, soit par application directe soit par des méthodes potentiométriques (Furman (34)). Son action est considérée comme aussi régulière que celle du MnO^4K et du $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ utilisée aux mêmes fins, avec cette différence qu'ici l'oxydation est due à l'influence du cation tandis que dans les deux autres cas ci-dessus, c'est l'anion qui entre en jeu.

Ces réactions anodiques peuvent s'écrire ainsi, par exemple avec le nitrate cérique nous avons :



C'est cet oxygène actif qui prend naissance lors de la réduction de la valence du métal qui agit sur les corps capables d'être oxydés. Il s'ensuit que ces deux cérisels peuvent oxyder un grand nombre de corps qu'on met à leur disposition et avoir les mêmes applications analytiques que $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2$ ou MnO^4K , à cette différence près que, dans beaucoup de circonstances, l'action est beaucoup moins vigoureuse.

Nous avons laissé de côté cette action oxydante du sulfate cérique bien connue et déjà utilisée, pour nous occuper seulement de celle du nitrate cérique, plus spécifique peut-être et possédant cette particularité de développer cette coloration que nous avons mentionnée.

Nous allons examiner dans ce paragraphe dans quelles conditions les changements d'ionisation du milieu vont influencer l'intensité de cette coloration.

1° Variations des proportions d'un même alcool :

Concentration cérique initiale	Concentration en éthanol	Epaisseur de la colonne liquide examinée au colorimètre
$\frac{6M}{5}$	$\frac{1M}{5}$	30
$\frac{6M}{5}$	$\frac{2M}{5}$	20
$\frac{6M}{5}$	1M	15
$\frac{6M}{5}$	2M	10
$\frac{6M}{5}$	3M	8
$\frac{6M}{5}$	4M	6

Nous voyons que l'intensité de coloration croît très vite lorsque la concentration de l'alcool augmente (1).

2° Variation de la coloration en faisant varier l'ionisation du milieu.

Le cérinitrate ammoniacal possède une réaction acide en raison de son caractère fortement dissocié, nous n'avons pu déterminer exactement son pH avec le potentiomètre à électrode à quinhydrone, il est d'ailleurs très bas, ce qui est habituel chez les sels d'acides minéraux très dissociés. Nous pouvons faire varier ce pH dans des proportions faibles, il est vrai, dans un sens ou dans l'autre et constater que notre réaction n'a lieu qu'entre des limites de concentration ionique assez étroites. Si par exemple, nous ajoutons une solution M litre de $(NO^3)^2NH^4$, nous reculons l'ionisation de cette solution. Le phénomène inverse est obtenu par contre en ajoutant une solution M de NO^3NH^4 . L'influence de ces réactifs sera représentée dans les expériences suivantes.

Si nous prenons une concentration en cérinitrate et alcool

(1) Nous nous excusons au cours de ce paragraphe de renvoyer le lecteur à la page 32 où nous faisons l'exposé de la méthode suivie pour l'étude de la coloration. Indiquons seulement ici que les valeurs exprimées colorimétriquement sont inversement proportionnelles aux concentrations en corps coloré.

constante et égale à $6 \frac{M}{5}$ cérinitrate 3 M éthanol et qu'on y ajoute d'une part des quantités croissantes de solution M pour 1 000 de NO^3NH^1 et d'autre part une solution moléculaire de NO^3H , nous obtenons les résultats suivants :

	Epaisseur de la colonne liquide	
	— 30	
Solution primitive	Solution primitive additionnée de :	
	NO^3HM	$\text{NO}^3\text{NH}^4\text{M}$
	—	—
10 cm ³ solution primitive + 2 cm ³ M.	33	32
10 cm ³ solution primitive + 4 cm ³ M.	35	34
10 cm ³ solution primitive + 6 cm ³ M.	35	34

examinés à dilution égale.

Nous devons conclure de cet examen comparatif que la variation du pH (qui est d'ailleurs faible) n'a que peu d'influence sur la formation du composé ainsi que sur l'issue de la réaction.

Dans ces diverses observations, il ne semble pas résulter que la formation de cette coloration soit sous la dépendance directe de l'ionisation de la solution. L'action sur les polyalcools le prouve facilement : par exemple, l'addition de quelques centimètres cubes de Mannite $\frac{M}{25}$ à une solution de cérinitrate à $\frac{M}{10}$ suffit pour obtenir une coloration rouge très notable.

Cette addition en faible proportion d'un tel corps ne modifie pas d'une façon appréciable le pH de la solution, nous verrons d'ailleurs dans le paragraphe suivant que les polyalcools les plus élevés agissent à des doses très faibles pour donner une coloration intense.

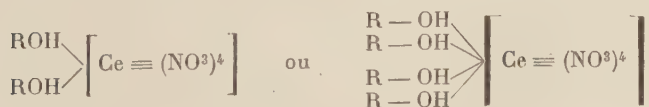
Nous devons en déduire que l'action du nitrate cérique sur les alcools est beaucoup moins influencée par les variations du pH que ne l'est celle du FeCl^3 sur les phénols.

Les théories actuelles aident à comprendre l'action oxydante d'un sel au maximum (cérique, ferrique). L'atome métallique (Ce ou Fe) électriquement neutre n'acquiert de propriétés particulières que lorsqu'il a subi une altération préalable par un élément électro-négatif en perdant 2 électrons, prenant la valence 2 dans le cas du Fe et 3 dans le cas du cérium, et à ce stade l'élément n'est pas encore à un état d'organisation assez élevé pour participer aux phénomènes d'oxydation.

Le fer peut perdre facilement un troisième électron et donner un sel ferrique, celui-ci plus hydrolisable que le ferreux.

Le cérium perd aussi lui spontanément un quatrième électron, mais pas aussi facilement à moins qu'il ne soit uni à un cation plus dissocié.

On peut illustrer cette idée par le schéma suivant appliqué par Duparc (33) à d'autres cas et considérer chacun de ces éléments simples électriquement neutres constitués par un proton ou atome central entouré d'un nombre d'enveloppes égal à celui des éléments fixés sur celui-ci ; chaque enveloppe étant susceptible de contenir un certain nombre d'électrons. Dans le cas qui nous préoccupe, le proton retiendrait avec une certaine énergie les enveloppes les plus voisines du noyau central, alors que les enveloppes externes conserveraient une certaine labilité. La stabilité du corps le plus substitué se maintiendrait jusqu'au moment où il se trouve en présence d'un corps capable d'affecter son enveloppe externe, par exemple $H-OH$, $R-OH$, avec le premier, réaction infiniment lente et formation de sels basiques. Avec le second, formation présumée de complexe où l'alcool serait l'anion et l'on aurait :



formule qui pourrait être proposée, étant donné la possibilité d'une coordinence égale à 6 et même à 8 pour le cérium.

Nous pourrions citer de nombreuses réactions utilisées en chimie analytique qui nécessitent l'intervention d'un sel métallique et d'un corps organique, réactions le plus souvent employées pour la détermination des cathions, celles de la diphénylcarbazine avec les divers métaux, les nombreuses réactions phénoliques avec les métaux (résorcine, hydroquinone par exemple), toutes réactions généralement fugaces où le métal s'oxyde ou se réduit inversement avec le corps qu'il a transformé.

Dans tous ces cas, la couleur représente l'état intermédiaire de vie plus ou moins longue du corps transitoire qui ne peut que faire supposer la liaison existant entre les réactifs au moment de leur action réciproque.

C'est d'ailleurs en partant de cette idée directrice que quelques expérimentateurs ont cherché à mettre en évidence, généralement par des méthodes physiques, cette forme transitoire. Bouchardat (19) avait déjà pressenti une forme instable lors de l'éthérification des polyalcools ; Baume (20) a mis en évidence par des méthodes potentiométriques que l'éthérification devait être précédée d'une association moléculaire entre l'acide et l'alcool avant la forme stable définitive, éther + eau.

Lejeune (21) examinant méthodiquement et minutieusement l'oxydation des substances organiques (alcools divers, acétone, aldéhydes) par des méthodes physiques sensibles, en arrive à entrevoir la formation de corps intermédiaires entre l'oxydant et l'accepteur, sans avoir aucun phénomène coloré capable de le faire soupçonner.

Il eût été intéressant pour nous d'étudier les variations de la conductibilité ou celles de la force électromotrice afin de montrer sans doute la continuité de l'état oxydé à l'état réduit, nous n'avons pas pu expérimentalement le réaliser

dans des conditions assez précises, aussi n'en ferons-nous pas état, l'évolution de la coloration dans des conditions variées nous permettra tout au plus d'en soupçonner l'existence.

Les tentatives faites pour isoler ce corps intermédiaire ont échoué parce que quel que soit le dissolvant au sein duquel on en provoque la formation, il continue à évoluer et se détruit.

Nous pourrions rapprocher de l'action de ce corps celle du FeCl^3 sur les phénols qui évolue en des limites de pH assez étroites (environ pH : 5) ainsi que nous avons pu le constater et qui présente une certaine stabilité contrairement à notre réaction.

Dans le cas du cérinite, cette influence est moins importante et si la coloration est un peu atténuée lors des variations du pH, elle apparaît toujours notablement ainsi que nous venons de le constater.

Nous avons envisagé ce cas et nous l'expliquerons au paragraphe suivant. Enfin, nous jugeons inutile de revenir dans ce paragraphe sur l'impossibilité de l'existence d'un peroxyde formé dans ces conditions, l'ayant longuement démontré dans le chapitre précédent.

CONCLUSION

Nous devons retenir du premier paragraphe de ce chapitre que nous pouvons considérer comme spécifique des fonctions OH alcooliques l'action d'un cérinite donnant une coloration rouge dont nous avons étudié l'évolution.

Autant que nous avons pu le constater, tous les corps contenant un ou plusieurs oxydriles alcooliques, phénoliques, y compris ceux substitués sur des noyaux pyridiques ou quinoléiques donnent la coloration rouge caractéristique plus ou moins persistante suivant les cas, mais cependant très évidente.

Nous avons émis l'opinion d'un composé intermédiaire formé entre la fonction oxydrile et le cérinite et précédant la forme réduite définitive sans cependant avoir pu l'établir expérimentalement d'une façon suffisante.

Nous avons démontré qu'enfin l'ionisation de la solution n'avait pas une influence très marquée, bien que, par analogie avec d'autres réactions, on eût pu le supposer.

Variations de la coloration spécifique avec les alcools et les polyalcools.

Nous verrons successivement dans ce chapitre les variations de l'intensité de coloration concurremment avec la vitesse de la réaction.

Technique suivie pour l'étude des colorations.

Nous avons constaté dans le chapitre précédent que les dérivés cériques et percériques n'avaient pas de spectre d'absorption permettant un repérage quelconque dans le spectre visible pour la caractérisation de la coloration rouge que donne le nitrate cérique avec les alcools. Dans l'étude comparative que nous allons présenter ici, nous ne nous occuperons pas de la valeur de la teinte, mais de ses variations d'intensité suivant les circonstances où elle prend naissance avec un ou plusieurs oxydriles alcooliques.

Nous avons donc à utiliser un instrument de comparaison photométrique nous permettant cette appréciation. Nous avons à choisir entre trois procédés : le spectrophotomètre, la cellule photo-électrique, le colorimètre de Duboscq.

Après avoir essayé les trois instruments, nous nous sommes arrêté au colorimètre de Duboscq.

La cellule photo-électrique dans les gammes de teintes que nous avons à comparer et en raison de leur forte

absorption, ne nous a pas donné de résultats supérieurs au colorimètre de Duboscq.

Cet instrument qui n'a pas la précision des spectrocolorimètres, nous a cependant paru très suffisant pour le travail que nous avions à effectuer. La précision moyenne des mesures dans les teintes que nous avons examinées est de $1/25^{\circ}$ à $1/30^{\circ}$ et suffit à délimiter les différences parfois notables que nous avons observées.

La rapidité d'observation dans la circonstance est un facteur précieux qui compense certainement la longueur des mesures qui pourraient être faites avec un appareil plus sensible et plus compliqué.

Voici très sommairement rappelé le principe sur lequel est basé cet instrument. Déterminer la quantité de matière colorante dissoute dans un véhicule donné par rapport à une matière colorante type, dissoute dans le même véhicule, à la condition que les deux concentrations ne soient pas trop écartées l'une de l'autre.

En comparant l'épaisseur des teintes des deux solutions, on trouve que les concentrations sont en raison inverse des épaisseurs.

Dans nos expériences, ne pouvant pas choisir une substance type à l'état pur, puisque nous n'avons pas isolé ce corps rouge éphémère caractéristique de la fonction alcool, mais nous pouvons choisir un étalon arbitraire dans chaque catégorie nous permettant d'effectuer d'utiles comparaisons.

C'est ainsi que nous avons comparé en présence de la solution de cérinitrate les mélanges suivants :

- 1° Avec des doses croissantes d'un même alcool ;
- 2° Sur des quantités équimoléculaires d'un même alcool primaire ;
- 3° Sur les isomères d'un même alcool ;
- 4° Sur divers types d'alcool secondaires ;
- 5° Entre alcool primaire simple et alcool primaire double glycol et homologue ;

6° Comparaison entre glycol et polyalcools.

Voici les conditions que nous avons réalisées pour effectuer nos mesures :

1° Température constante ($t = 15^{\circ}$) ;

2° Solution cérinite Am² $\frac{2}{5}$ molécules o/oo ;

3° Solution alcools ou polyalcools à 1 molécule o/oo.

Ces solutions diluées dans une proportion telle qu'on a une concentration de $\frac{3}{20}$ molécules nitrate cérrique pour $\frac{1}{8}$, molécule d'un alcool, concentration que nous avons jugée favorable pour le but que nous nous proposons.

Aussitôt le mélange effectué, la solution a été passée au colorimètre, la durée de cette opération peut donc être considérée comme négligeable par rapport à la durée totale de la réaction.

Nos expériences ont été limitées aux produits qui sont solubles dans l'eau à une concentration à peu près moléculaire, pour cette raison, nous n'avons pu nous servir d'alcool à poids moléculaire élevé, l'homogénéité de la solution étant indispensable.

Dans les tableaux ci-dessous, les chiffres lus représentent l'épaisseur en millimètres de chaque solution. L'intensité de chaque coloration et par là-même, la quantité de produit rouge existant, sera donc inversement proportionnelle au nombre lu.

Comparaison de divers alcools entre eux.

	Epaisseur en millimètres	
	1 ^{re} exp.	2 ^e exp.
Méthanol	34	33
Ethanol	35	36
Propanol 1	28	29
Butanol 1 lin.	24	23,50
Butanol 1 Ram.	23	23,50
Propanol 2	52	52
Cyclohexanol 2	25	24,50
Butanol 3.	67	66,50

Nos divers alcools examinés se classent :

1° Suivant la longueur de la chaîne, pour une même coloration, il faut une concentration moléculaire plus élevée d'un alcool homologue supérieur.

La ramification de la chaîne semble sans influence.

2° Les alcools secondaires et tertiaires se classent suivant l'ordre de leur réactivité habituelle.

Quant au cyclohexanol, l'ordre de sa coloration ne le classe pas au niveau de l'alcool 2 linéaire, en raison peut-être de la position du groupement alcool 2 dans cette chaîne hexaméthylénique.

Etude de la vitesse de la réaction.

Avant d'exposer la suite de nos recherches sur la vitesse d'oxydation des alcools divers, ou plus exactement le temps que met la réaction à s'accomplir, nous tenons à citer un travail assez récent effectué avec les oxydants usuels NO^3H — CrO^3 — MnO^4K (Tronoff) (23). Voici l'exposé des principaux résultats obtenus par cet auteur.

Les oxydants choisis ont été le NO^3H — CrO^3 — MnO^4K acide en solution équimoléculaire avec l'alcool. Nous retiendrons seulement les essais faits sur les alcools miscibles à l'eau, c'est-à-dire alcools méthylique, éthylique, *n*-propylique, isopropylique, butylique, isobutylique, amylique isoallylique, cyclohexanol.

Les vitesses d'oxydation observées avec CrO^3 sont assez facilement mesurables. Celles obtenues avec NO^3H sont désordonnées et bien que l'auteur de ces mesures ait tenu à faire des réserves sur l'exactitude de celles-ci en présence de NO^3H , on peut tout au moins en conserver le sens.

Le CrO^3 oxyde avec une certaine lenteur qui facilite les mesures, en outre les résultats obtenus sont assez conformes

aux prévisions en ce qui concerne notamment les diverses classes d'alcool :

	CH ³ OH	C ² H ⁵ OH	n C ³ H ⁷ OH	iso C ³ H ⁷ OH	iso C ⁴ H ⁹ OH	iso C ⁵ H ¹¹ OH	C ³ H ⁵ OH
CrO ³ .	1	3	8	3	6,30	12	21
NO ³ H .	1	150	25	200	1,50	45	150
MnO ⁴ K							
neutre .	1	11	12	17	14	18	

Ainsi que le montre ce tableau, il y a une augmentation de la vitesse d'oxydation de l'alcool 3 à l'alcool 1 pour CrO³, la vitesse est également fonction de la longueur de la chaîne sans que la ramification semble avoir d'importance.

Tels sont les résultats obtenus par ces auteurs ; nous pourrions constater que ceux qui se rapportent à l'action du CrO³ vont se montrer assez voisins de ceux que nous aurons à présenter.

Vitesse comparée des diverses classes d'alcool eu présence du cérinitrate.

Nous avons comparé entre eux les différents alcools en suivant le choix indiqué pour l'étude des colorations. Tous ces alcools présentent les garanties de pureté indiquées précédemment. Nous nous sommes limité pour les mêmes raisons aux alcools miscibles à l'eau dans la proportion de 1/2 molécule à 1 molécule par litre.

Nous avons opéré sur des séries de même concentration moléculaire, généralement 1 molécule 0/00.

La solution de cérinitrate a été employée à la concentration de $\frac{M}{2,5}$ dans 1 000 dans les proportions suivantes :

$$\text{Volume total de la solution : } 8 \text{ cm}^3, \left\{ \begin{array}{l} \frac{4}{5} \text{ M cérinitrate.} \\ \text{contenant :} \\ 4 \text{ M alcool.} \end{array} \right.$$

La température des essais a été de 16°. Nous avons, dans chaque catégorie, constitué un témoin, soit par l'alcool éthylique, soit par le glycol quand il s'est agi des poly-alcools. Les résultats que nous relatons ci-dessous sont exprimés en prenant comme début de la réaction le mélange sitôt effectué, jusqu'à l'instant où celui-ci est entièrement décoloré, ce que nous considérons comme la fin de la réaction.

La vitesse de réaction qui pourrait être définie comme étant le rapport existant entre la quantité transformée et la quantité restante sera exprimée ici par l'inverse du temps que met la réaction à s'accomplir.

Les alcools employés ont été les suivants :

Alcools 1 : méthanol, éthanol, propanol, butanol, butanol ramifié.

Alcools 2 : propanol 2, butanol 2, cyclohexanol.

Alcools 3 : alcool butylique 3, alcool amylique 3.

Voici les résultats exprimés en minutes pour ces divers alcools :

$$T = 16^{\circ}$$

Méthanol . . .	600'	Butanol 1 . . .	360'
Ethanol . . .	600'	Butanol ramifié .	360'
Propanol 1 . . .	380'		
Propanol 2 . . .	2.100'	Butanol 2 . . .	1.225'
Cyclohexanol . . .			182'
Butanol . . .	3.300'	Pentanol 3 . . .	2.640'

De l'examen de ces divers résultats, nous pouvons déduire que la classe d'alcool influe d'une manière notable sur la vitesse de la réaction, nous avons entre les alcools 1 et les alcools 3 des différences appréciables qui varient dans le même sens que l'aptitude à l'éthérification ; mais nous avons

aussi l'influence de la longueur de la chaîne qui se fait sentir dans les trois classes d'alcool et augmente d'une manière appréciable la vulnérabilité de ceux-ci. La ramification n'a qu'une faible influence, mais nous ne saurions généraliser cette remarque par suite du petit nombre d'alcools ramifiés observés en raison de la faible solubilité dans l'eau d'un certain nombre de ces alcools.

Étude des polyalcools. — Nous avons examiné les divers types de polyalcools, les mêmes que nous avons eu l'occasion d'examiner pour les variations de la coloration, c'est-à-dire : glycol, pentaérythrite, glycérol, mannitol, volémitol, inositol, quercitol, pour lesquels nous trouvons comme temps d'oxydation les chiffres suivants :

Glycol	780'	Pentaérythrite .	720'
Glycérol . . .	100'	Mannitol . . .	30'
Volémitol . . .	18'	Inositol . . .	280'
Quercitol . . .	150'		

En examinant, par exemple, l'activité réductrice des polyalcools primaires, tels que glycol et pentaérythrite, on est frappé de la valeur relative des temps d'oxydation.

Entre ces deux corps, nous avons une analogie dans l'exclusivité des fonctions alcool primaire, dans le cas du glycol, elles sont contiguës et dans celui de la pentaérythrite, elles gravitent autour d'un carbone central sans liaison apparente entre elles.

Quant à la réduction des homologues, du glycérol (C³) au volémitol (C⁷), il est remarquable de constater la notable différence d'activité : *vitesse triplée* dans le cas du mannitol et *quintuplée* lorsqu'il s'agit du volémitol. Nous regrettons vivement n'avoir pu nous procurer des polyalcools en C⁸ ou en C⁹ qui sont rares, afin de voir jusqu'à quel point cette vitesse serait susceptible de croître, il y a là une action

très remarquable et qui, à notre avis, n'a jamais été mise en évidence pour aucun oxydant.

Nous constaterons au paragraphe suivant que cette rapidité d'oxydation ne correspond pas dans le cas des poly-alcools supérieurs à une désintégration profonde, mais aussi à la formation de corps où la chaîne est conservée.

Vitesse de la réaction en fonction du temps.

Dans ce paragraphe, nous avons envisagé la mesure de la vitesse de la réaction ou plutôt la constante pour un temps déterminé. Afin d'éviter les réactions secondaires gênantes, nous avons opéré sur la glycérine, corps avec lequel la réaction principale est assez rapide et bien que les résultats obtenus soient un peu aberrants, nous les mentionnons néanmoins.

La vitesse de la réaction a été étudiée par rapport à la concentration de la façon suivante :

Nous avons constitué des mélanges équimoléculaires de glycérine $\frac{M}{10}$ et de cérinitrate $\frac{N}{5}$ et de glycérine $\frac{2M}{10}$ et cérinitrate $\frac{N}{5}$ dans les mêmes conditions de dilution et de température.

La marche de la réaction a été appréciée en dosant à des moments déterminés le composé cérrique restant par H^2O^2 , on peut considérer étant donné la dilution de H^2O^2 employée et la rapidité du dosage qu'il n'y a pas de réaction secondaire sur le corps organique.

Désignons par a la quantité de H^2O^2 ajoutée pour titrer le cérinitrate avant toute réaction, par x , la quantité ajoutée à chaque instant, $a - x$ sera la quantité restant dans

le mélange non encore réduit, nous aurons en appliquant la formule de Price pour la constante de vitesse :

$$K\theta = \log \frac{a}{a-x}$$

$$a = 7,2$$

1^{re} expérience :

θ	X	$a - x$	K
4'	0,9	6,3	0,25
10'	2	5,2	0,138
15'	2,5	4,7	0,1032
25'	3,7	3,5	0,080
31'	5,2	2	0,116

$$a = 6,9$$

2^e expérience : concentration double :

θ	X	$a - x$
5'	1,9	5
10'	2,8	4,1
12'	3,2	3,7
15'	4,4	2,5
21'	5,4	1,5

Nous constatons dans l'évaluation de cette constante de vitesse de réaction des anomalies qui tiennent à la variation appréciable de la composition du milieu pendant la réaction :

1° Concentration croissante en NO^3H par suite de la réduction de la valence du Ce passant à l'état céreux ; cette augmentation de la concentration en NO^3H produit dans cette réaction un effet catalytique inverse qui tend à retarder la fin de la réaction ;

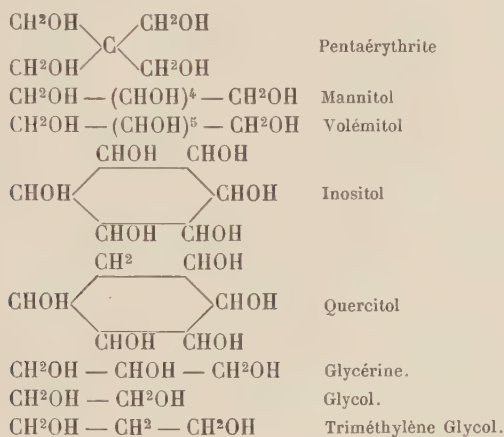
2° D'une influence secondaire possible des produits de la réaction ;

3° Dilution faible tenant à l'hydrolyse notable du nitrate cérique en solution diluée ainsi que nous avons pu le constater.

Etude particulière des polyalcools.

Les polyalcools ont été étudiés au double point de vue de la coloration et des produits de la réaction.

L'étude des produits de la réaction est reproduite dans le paragraphe suivant et nous avons choisi dans les deux cas les polyalcools ci-dessous :



Solution employée : polyalcool $\frac{M}{25}$: 5 cm³

Solution de nitrate cérique : $\frac{M}{2,5}$: 1 cm³ ; T. : 14⁰5.

soit une concentration demi-moléculaire de l'alcool par rapport au cérium.

Le mélange est effectué et examiné immédiatement ainsi que nous l'avons fait précédemment. Les résultats obtenus sont exprimés comme toujours en millimètres de hauteur

du colorimètre, c'est-à-dire en valeur inversement proportionnelle aux concentrations.

Si nous mettons en parallèle les corps suivants à chaîne ayant au maximum 3 atomes de carbone, nous avons les indices de coloration indiqués ci-dessus à concentration moléculaire égale.

Méthanol	Glycol	Glycol triméthylène	Glycérol	Mono- chlorhydrine du glycérol
<u>40</u>	<u>15</u>	<u>10</u>	<u>9</u>	<u>25</u>

Comparons dans cette liste l'alcool primaire simple HCH^2OH et la fonction qui reste libre dans α -monochlorhydrine, nous y voyons une différence notable dans l'aptitude réactionnelle que nous retrouverons d'ailleurs dans l'étude des produits de la réaction.

Si l'on compare alors glycol, glycol triméthylénique et glycérol, nous avons entre les deux polyalcools à nombre égal d'atome de carbone, moins de différence qu'entre glycol et glycérol.

Par contre, l'augmentation du nombre des fonctions alcool secondaire augmente la coloration, mais on ne peut guère parler de proportionnalité entre l'intensité de la coloration et le nombre des fonctions alcool ; nous constatons ici, comme nous le verrons avec les homologues de ces corps, que la coloration augmente systématiquement avec le nombre des fonctions alcool 2.

Voici les résultats de la comparaison entre les divers polyalcools déjà cités, en prenant toujours le méthanol comme base.

<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>
Quercitol	Inositol	Mannitol	Volémitol
<u>6,5</u>	<u>10,5</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Glycérol	Glycol triméth.	Glycol	Méthanol
<u>20</u>	<u>20</u>	<u>30</u>	<u>60</u>

Remarquons la très notable différence entre les alcools simples et les hexitols qui n'est point en rapport direct avec la quantité relative des fonctions alcool.

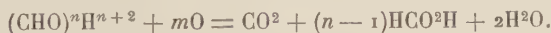
Si nous comparons alors les produits cycliques aux linéaires, nous trouvons d'assez grosses différences ; l'inosite entièrement cyclique a une aptitude réactionnelle moins grande qui se traduit par une intensité de coloration de 10,5 à 4 ; par contre, la quercite tout à fait analogue à l'inosite, sauf un remplacement dans la chaîne des CHOH par un CH^2 , voit son activité réactionnelle augmenter d'une façon notable. Lorsque nous étudierons la vitesse d'oxydation de ces divers corps, nous serons obligés de constater que cette intensité de coloration très élevée dans les polyalcools linéaires n'est pas parallèle à leur vitesse d'oxydation.

Travaux antérieurs concernant l'oxydation des polyalcools.

Avant d'aborder l'étude de l'oxydation au moyen du nitrate cérique chez les polyalcools, il nous faut choisir dans les travaux relatifs à cette dégradation quelques réactions types.

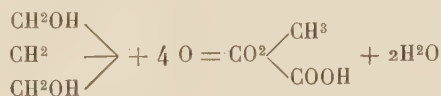
La première en date est celle de Péan de Saint-Gilles (24) reprise et étudiée par Perdrix (25), basée sur l'action du MnO^4K en milieu acide sur les alcools ; la seconde plus éclectique repose sur la réduction de l'acide périodique par les polyalcools.

Cette ancienne réaction du MnO^4K sur les polyalcools consiste à les traiter par le $\text{MnO}^4\text{K} \frac{\text{N}}{2}$ en milieu fortement sulfurique à l'ébullition. Dans ces conditions, la destruction est totale et quantitative en $\text{CO}^2 + \text{HCO}^2\text{H}$ suivant la formule ci-dessous :



L'acide formique n'étant pas attaqué dans ces conditions,

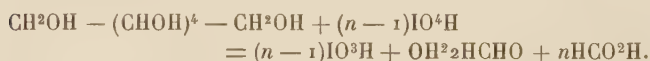
la réaction est donc complète. De tous les polyalcools, du glycol au mannitol, c'est le glycol qui s'oxyde le moins vite, la rapidité croît avec le nombre des fonctions alcool et à leur voisinage réciproque, la glycérine, l'érythrite, la mannite, confirment l'exactitude de cette réaction. Dans le cas où les fonctions alcools sont séparées, l'aptitude à l'oxydation diminue et l'on a par exemple avec le triméthylène-glycol les produits suivants :



La seconde réaction qui permet d'avoir une dégradation plus modérée, résulte de l'action de l'acide périodique sur les polyalcools. Malaprade (26) a montré en effet que IO^4H est réduit à l'état de IO^3H en milieu acide par un polyalcool à chaîne linéaire et que les produits de l'oxydation consistent en H^2O — HCHO et HCO^2H .

C'est une réaction qui demande quelques heures suivant le polyalcool expérimenté. Cette évaluation du temps n'a pas fait l'objet de remarques intéressantes.

Malaprade indique que l'équation d'oxydation des polyalcools par IO^4H s'effectuerait d'après le processus suivant :



Tous les polyalcools essayés se sont comportés suivant l'équation indiquée. Les fonctions alcools 1 sont régulièrement transformées en HCO^2H alors que les fonctions 2 le sont en HCHO .

Chaque molécule IO^4H perd 1 atome O à chaque fois qu'elle oxyde et chaque molécule de polyalcool consomme autant d'atome de O qu'il existe d'oxygène moins un. L'exactitude de cette réaction exigeant que l'acide périodique soit

en notable excès par rapport au polyalcool et que la solution soit diluée environ $\frac{M}{40}$.

Malaprade a étudié ensuite dans un mémoire notablement postérieur au premier, l'action d'un grand excès de polyalcool par rapport à IO^4H , il a pu entrevoir, sans cependant être trop affirmatif, la présence d'un certain nombre d'alcools aldéhydes (ainsi l'aldéhyde glycolique a été caractérisé au cours de l'oxydation de la glycérine et d'autres indéterminés pour les alcools supérieurs).

Etude des produits formés dans l'oxydation des polyalcools par le nitrate cérique.

Les produits susceptibles de se former dans l'oxydation des polyalcools pourraient être en nombre assez considérable, théoriquement au moins. On pourrait y trouver les aldéhydes et les acides correspondant à ces polyalcools, des corps provenant de la coupure de ceux-ci, puis d'autres correspondant à une coupure plus profonde, c'est-à-dire $HCHO$ et HCO^2H ainsi que l'a montré Malaprade.

Nous chercherons d'abord les produits d'oxydation profonde qui nous ont semblé dominer, en indiquant les techniques suivies.

Acide formique. — Lorsqu'on fait agir un cérinitrate sur un polyalcool, l'oxydation est terminée quand le mélange, rouge primitivement, est devenu incolore. Rappelons cette réaction d'oxydation :



Cette réaction est génératrice d'une molécule de NO^3H par molécule de cérinitrate, la formation de tout composé acide prenant naissance dans la réaction secondaire d'oxy-

dation augmente l'acidité de la solution et peut être dosé acidimétriquement par comparaison avec une solution ne contenant pas de corps réducteur, c'est ce que nous avons réalisé. Voici les résultats :

			Témoin
			—
Cérinite	$\frac{M}{2,5}$	2,5. . .	12
Cérinite	$\frac{M}{2,5}$	Mannite $\frac{M}{5}$. . .	2,5. . . 11,9
Cérinite	$\frac{M}{2,5}$	Glycérine $\frac{M}{5}$. . .	2,5. . . 12
Cérinite	$\frac{M}{2,5}$	Mannite 5 cm ³ . . .	. . . 11,8
Cérinite	$\frac{M}{2,5}$	Glycérine 5 cm ³ . . .	. . . 11,9

La réaction du polyalcool sur le cérinite ne conduit à la formation d'aucun acide et conséquemment pas d'acide formique.

Nous sommes fondés à déclarer que l'oxydation d'un polyalcool par le cérinite ne produit pas d'acide formique, il ne faudrait pas cependant en induire que le formol serait inapte à réduire le cérinite ainsi que cela se présente pour l'acide périodique dans la réaction de Malaprade. Nous avons essayé cette réduction en y opposant le polyalcool le plus élevé en carbone que nous ayons eu à notre disposition, le volémitol. Nous y avons fait réagir dans les mêmes conditions de concentration, le volémitol et le formol et voici les résultats obtenus en ce qui concerne la vitesse de la réduction :

avec volémitol $\frac{N}{5}$, vitesse : 5'

avec formol $\frac{N}{5}$, vitesse : 30'

Dans cet essai sommaire, nous sommes à même de consta-

ter dans le cas du cérinite une aptitude réactionnelle relativement considérable si on la compare à un corps aussi fortement réducteur que le formol ; nous aurons d'ailleurs, au cours de ce chapitre la possibilité d'envisager ce problème sous d'autres aspects. Nous avons été amené à y rechercher le formol. Après avoir constaté d'une façon générale la présence de ce corps au moyen de ses diverses réactions, nous avons étudié les modalités de cette oxydation en y dosant le formol.

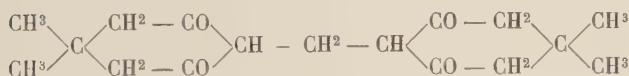
Dosage du formol. — Le mélange dont nous disposons contient d'une façon constante les corps suivants : nitrate céreux, acide azotique libre, formol, excès de polyalcool, azotate d'ammonium. Nous avons essayé la méthode de Bougault et Gros (30) qui donne d'excellents résultats dans de nombreuses circonstances, malheureusement ici, nous sommes dans un milieu qui ne permet pas de l'appliquer aisément, aussi lui avons-nous préféré la méthode au dimédon de Vorlander (31) par précipitation, méthode qui a déjà été employée fructueusement par Fleury (28) et ses collaborateurs lors de leurs travaux sur la réaction de Malaprade appliquée aux polyalcools.

En voici le principe :

Les aldéhydes et surtout la formaldéhyde réagissent sur le dimédon qui est la 5-5 dihydrorésorcine en donnant des produits de condensation bien cristallisés et parfaitement définis.

La formation du dérivé du formol n'est pas entravée par la présence d'un grand nombre de corps, elle exige une solution neutre de préférence, mais une légère acidité (de l'ordre de CO^2) ne nuit pas.

Voici la formule de ce précipité :



Le corps ainsi formé étant donné sa structure énolique peut être dosé alcalimétriquement. Il est monobasique dans le cas du formol, bibasique pour d'autres aldéhydes. Ajoutons qu'il peut être recueilli et pesé après avoir été séché à 100°.

Nous avons employé le dosage volumétrique après avoir établi la correspondance entre le poids de formol, la quantité de précipité et la liqueur titrée nécessaire pour le neutraliser.

Technique employée. — 5 cm³ de solution de formol contenant 0,01535 de ce corps sont précipités par un excès de dimédon en solution à 0,50 o/o, le précipité ne tarde pas à se former, on laisse en contact 6 heures, puis on recueille sur double filtre séché et taré.

Le poids recueilli égal à 0,151 correspond sensiblement au poids théorique qui est de 0,149. Afin de vérifier la valeur acidimétrique de ce précipité, nous l'avons dissous dans 25 cm³ d'alcool à 95°, puis titré avec une solution de OHNa $\frac{N}{25}$. Nous avons déterminé que 1 cm³ OHNa $\frac{N}{25}$ correspond à P. 0012 de formol, chiffre approximativement théorique.

Le dispositif que nous avons employé en raison de sa simplicité est un entonnoir de Schott à filtration pourvu d'une plaque poreuse en verre.

La précipitation est effectuée sur un volume total d'environ 20 cm³ suivant les conditions indiquées.

Lorsqu'il s'agit d'opérer sur le liquide résiduel de l'oxydation du polyalcool, nous sommes en présence d'une légère acidité NO³H ; on la neutralise par un léger excès de carbonate céreux et le liquide est ensuite centrifugé pour le clarifier, il est sensiblement neutre et est alors apte à subir la précipitation par le dimédon. La liqueur est alors précipitée par un excès de solution de dimédon.

Voici le détail des opérations effectuées ⁽¹⁾ :

1° Avec des solutions équimoléculaires de polyalcool d'atomicité différente et concentration égale en cérinitrate :

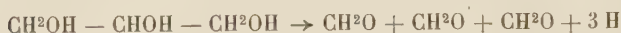
Cérinitrate $\frac{M}{2,5}$	Polyalcool $\frac{M}{5}$	HCHO formé	Temps
—	—	—	—
cc.	cc.		
2,5	2,5 Heptitol	0,0024	5'
2,5	2,5 Hexitol	0,0048	15'
2,5	2,5 Glycérol	0,0076	40'

2° Avec la même quantité de cérinitrate et une quantité variable d'un même polyalcool :

		Quantité $\frac{N}{5}$		Poids correspondant	NaOH $\frac{N}{2,5}$	HCHO dosé
	Cérinitrate $\frac{M}{2,5}$	O disponible	polyalcool			
Glycérol	cc.	—	cc.	—	—	—
	2,5	0,008	0,65	0,01196	0	Traces indosables
	2,5	0,008	1,25	0,0230	6,3	0,0075
	2,5	0,008	2,50	0,0460	6,5	0,0078
	2,5	0,008	5	0,092	6,3	0,0073
Hexitol	Cérinitrate $\frac{M}{2,5}$	O utilisable	Polyalcool $\frac{N}{5}$	Poids correspondant	NaOH $\frac{N}{2,5}$	HCHO dosé
	cc.	—	cc.	—	—	—
	2,5	0,008	0,35	0,0110	0	Traces indosables
	2,5	0,008	0,65	0,034	3	0,0036
	2,5	0,008	1,25	0,045	2,5	0,003
	2,5	0,008	2,50	0,090	2,5	0,003
	2,5	0,008	5	0,180	2,5	0,003
Heptitol	2,5	0,008	7,5	0,270	3	0,0036
	2,5	0,008	0,65	0,0273	2	0,0024
	2,5	0,008	1,25	0,0525	3	0,0036
	2,5	0,008	2,50	0,1050	2,6	0,0031
	2,5	0,008	5	0,210	2,5	0,003
	2,5	0,008	7,50			

(1) Les tableaux ci-dessous contiennent donc la quantité de cérinitrate $\frac{N}{2,5}$ employé, l'oxygène actif correspondant, la quantité moléculaire de polyalcool, le poids correspondant, la quantité de NaOH utilisé, le HCHO obtenu.

Étude du bilan de cette oxydation. — Si nous supposons qu'une molécule de polyalcool soit entièrement résolue à l'état de HCHO et ceci ne semble vrai que pour le glycérol, nous pouvons écrire :



Or, ces 3 H exigent pour leur libération $\frac{3}{2}$ atomes d'O actif et par là même effectuent la scission du polyalcool.

Cet oxygène nous sera fourni comme nous le savons par le cérinite dans les proportions suivantes :



un atome de O est donc fourni par deux molécules cérinite, c'est-à-dire qu'une molécule-gramme dissoute par 1 000 cm³ libère un demi-atome de O, 1 cm³ de cette solution correspond à 0,008 d'O ; pouvoir oxydant assez faible comme utilisation pratique en raison de la quantité élevée de sel à utiliser.

Outre ce HCHO qui semble se former uniquement dans l'oxydation du glycérol, nous devons faire la recherche des produits réducteurs qui pourraient l'accompagner.

Dans toutes ces recherches, nous nous sommes placé en présence d'un grand excès de polyalcool. Dans ces conditions, on pouvait présumer outre la présence du formol, celle d'un sucre réducteur résultant de l'oxydation du polyalcool.

Nous avons sur une même prise d'essai à doser le formol, les hexoses, la mannite inattaquée.

Nous avons précédemment dosé le formol dans le milieu oxydant non modifié, c'est-à-dire contenant encore le sel céreux. Nous ne pouvons opérer dans ces conditions pour la recherche des autres éléments ; aussi nous avons tenu à éliminer complètement le cérium du mélange, la préci-

pitation avec CO^3Na^2 n'est pas la meilleure, il vaut mieux opérer en présence de CO^3NaH pour éviter toute dissolution ultérieure du cérium. La solution est ensuite neutralisée avec $\text{CH}^3\text{CO}^2\text{H}$ et concentrée au bain-marie.

On peut y caractériser la présence d'un glucose qui a pris naissance par l'action de la phénylhydrazine, puis le doser par la liqueur de Fehling.

Sur une autre prise d'essai, la mannite résiduelle peut y être dosée par la méthode indiquée par Bougault et Badreau (32) dont voici le principe :

La mannite en solution aqueuse additionnée d'une solution concentrée arsénieuse alcaline acquiert un pouvoir rotatoire constant ne dépendant pas des substances présentes, telles que sucres réducteurs ou glycérine et peut être dosée polarimétriquement.

La proportion de As^2O^3 doit être au moins 17,5 fois plus élevée que celle de la mannite présumée en solution.

Les résultats obtenus dans l'un de ces essais se présentent de la façon suivante :

Solution contenant	{	Cérinitrate M	10 cm ³
		Mannite M	10 cm ³

La solution de mannite titrée polarimétriquement contient :

Avant oxydation	0,276
Après oxydation	0,052

Le dosage des produits réducteurs correspond à :

0,065	Glucose
0,030	Formol

Dans ce bilan d'oxydation, il y a un reste sans doute inactif au point de vue réducteur et sans influence sur la lumière polarisée que nous n'avons pas identifié.

CONCLUSION

Si nous considérons la coloration obtenue dans la réaction du nitrate cérique sur les alcools et polyalcools, nous constatons que l'intensité de la coloration que nous pouvons considérer comme la résultante de l'aptitude réactionnelle des deux corps croît considérablement avec le nombre des fonctions alcool.

Cette augmentation semble bien indiquer que le céri-nitrate contracte avec chaque fonction alcool un ensemble complexe instable qui se dégrade avec une vitesse variable avec le nombre des fonctions alcool. Que lors de sa dégradation toutes les fonctions ne doivent pas être également touchées sans quoi la réduction serait plus profonde qu'on ne le constate. On peut supposer qu'après avoir contracté une combinaison temporaire sur tous les oxydriles, celle-ci se détruit ; l'oxydation ne portant que sur certains chaînons alcooliques.

Les produits de cette oxydation consistent surtout en aldéhyde formique et autres produits de dégradation dépourvus du pouvoir rotatoire.

L'acide formique ne se forme que si l'action a été prolongée et la température augmentée, nous avons d'ailleurs montré l'énorme différence de vulnérabilité au nitrate cérique entre HCHO et une chaîne de CHOH . La quantité de HCHO formée ne dépend pas de celle du polyalcool employé mais plutôt de la nature de celui-ci pour la même quantité d'oxydant employé.

CHAPITRE IV

Couleur et examen spectroscopique des dérivés du cérium.

Les changements de coloration ayant parfois joué un rôle dans la recherche des propriétés des composés du cérium et étant à nouveau d'actualité en raison de nos recherches, il est nécessaire que nous en donnions un aperçu.

Nous ne pouvons pas malheureusement définir ces colorations par un spectre de bandes, ces différents corps ayant une coloration massive dans le spectre visible.

Nous envisagerons d'abord la coloration propre des sels à l'état pur, puis celle qu'ils donnent avec certains composés organiques à la condition qu'aucun cation coloré, autre que le cérium, n'existe dans le composé.

Les sels céreux sont généralement incolores, mais on a isolé des composés d'addition avec pyrogallol, pyrocatechine, qui possèdent une belle coloration violette. On trouve aussi des carbonates céroso-cériques de coloration violacée.

Dans les composés cérifiques nous allons trouver des séries de teintes allant du jaune pur au rouge-grenat.

Les sels cérifiques simples sont jaune d'or en solution, orange foncé à l'état de cristaux, l'introduction d'un cation incolore peut intensifier beaucoup la coloration des sels, par exemple les sels doubles de zinc, de magnésium, de manganèse, sont rouge foncé.

Les cérichlorures, peu stables à l'état pur, sont rouge foncé, quelques-uns de leurs sels organiques ont la même couleur à l'état de cristaux.

Les sels cériques alcalins (céricarbonate) sont jaune foncé en solution ainsi qu'à l'état cristallisé.

Enfin, si nous dépassons l'état cérique alcalin pour aller au maximum d'oxydation CeO^3 , nous trouvons une nouvelle catégorie de corps plus riche en couleur allant au rouge foncé en solution, rouge-grenat à l'état solide, n'ayant qu'une absorption massive sans bandes caractéristiques dans le spectre visible. Malgré son état d'oxydation élevé, c'est un corps très stable dont les solutions conservent longtemps leur couleur inaltérée, ajoutons que l'apparition de cette coloration incita Job à en rechercher l'origine et l'orienta nettement vers la possibilité d'un peroxyde qu'il eut la bonne fortune d'isoler à l'état cristallisé. Il faut dire que les conditions d'apparition et de cessation de cette coloration servirent beaucoup à A. Job dans ses beaux travaux sur les phénomènes d'oxydation.

Enfin, nous trouvons dans les travaux de Clèves (1) sur les dérivés cériques, une observation faite également par A. Job, que l'alcool éthylique employé comme réducteur des sels cériques donnait avec le nitrate une coloration rouge. Ce fut comme nous l'avons indiqué précédemment le point de départ de nos recherches.

Spectre d'absorption des dérivés cériques. — Nous avons indiqué les conditions dans lesquelles le cérinitrate agissait sur les corps à fonction alcool en donnant cette coloration rouge caractéristique, nous avons cherché à déterminer par les moyens dont nous disposions à étudier son spectre et à déterminer si dans cette coloration existaient des éléments de nature à constituer un terme de comparaison avec d'autres composés du cérium.

Nous avons utilisé pour ce travail un spectrophotomètre

de Féry qui a été mis obligeamment à notre disposition par M. le Professeur Tasilly. Nous renvoyons pour la description de cet appareil à celle donnée antérieurement par cet auteur (22).

Retenons cependant les principaux emplois de cet appareil : détermination de la concentration en corps coloré d'une solution par rapport à un témoin de concentration voisine ou encore tracé du graphique d'absorption d'une solution colorée. Nous avons utilisé l'instrument uniquement pour ce travail.

Rappelons ici la technique habituelle utilisée pour l'éta-
lonnage préalable de l'instrument.

Etalonnage de l'instrument.

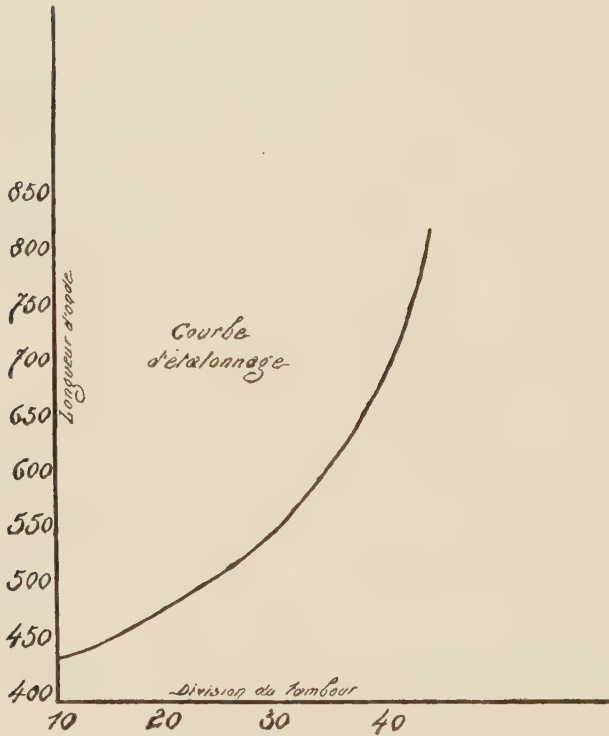
Le tambour du spectrophotomètre porte une graduation allant de 0 à 450. Cette graduation étant arbitraire et l'écart entre les divisions n'étant pas proportionnel aux longueurs d'onde, il est nécessaire de construire une courbe d'éta-
lonnage.

Cette courbe a été construite en utilisant les raies les plus caractéristiques de divers métaux, par exemple :

Métal	Raie		Division du tambour
Strontium . .	Bleue	0,461	14,5
Thallium . .	Verte	0,535	27
Sodium . .	Jaune D	0,589	32,5
Lithium . .	Rouge	0,671	38,4
Potassium . .	Rouge	0,766	43,2

Nous aurons ainsi la valeur des divisions du tambour en longueur d'onde.

La courbe ci-jointe exprime ces résultats.



Technique employée. — Nous avons employé comme source lumineuse une lampe à incandescence en verre opale de 100 watts avec réflecteur.

Les cuves d'absorption à faces parallèles en cristal taillé d'une épaisseur de 38 mm. et une autre de 18 mm.

Nous avons étudié les spectres d'absorption en mesurant les déplacements du compensateur pour les divisions du tambour de 10 en 10 unités.

La précision des mesures est de l'ordre d'une demi-divi-

sion dans cette région du spectre, elle est plus élevée pour d'autres régions.

Les solutions ont été préparées au moment choisi pour les examiner.

Les concentrations ont été établies par tâtonnement, afin d'avoir une opacité convenable pour la lecture des diverses teintes du compensateur.

Nous avons opéré avec les concentrations suivantes :

5 cm³ Cérinite $\frac{N}{5}$.

5 cm³ Cérinite $\frac{N}{5}$.

5 cm³ Alcool N.

15 cm³ Solution saturée
de CO³K².

2 cm³ Eau.

L'épaisseur de la couche colorée a été de 18 mm. pour le céricarbonate et les polyalcools et de 38 mm. pour les alcools simples.

Les tableaux ci-dessous mettent en regard de la graduation du tambour les divisions du compensateur.

Glycool		
Division du tambour	Longueur d'onde	Division du compensateur
270	5 250	20,5
280	5 400	21,5
290	5 450	20,5
300	5 600	18
310	5 650	19
320	5 750	16
330	5 900	16
340	6 000	16
350	6 150	13
360	6 400	13
370	6 500	11
380	6 620	10
390	6 750	7,5
400	7 000	7,5

Solution percérique

Division du tambour	Longueur d'onde	Division du compensateur
250	5 150	22
260	5 200	28
270	5 250	29
280	5 400	29
290	5 450	29
300	5 600	29
310	5 650	29
320	5 750	30
330	5 900	30
340	6 000	30
350	6 150	30
360	6 400	30
370	6 500	28
380	6 620	24
390	6 750	22
400	7 000	15
410	7 250	13

Alcool butylique 3

Division du tambour	Longueur d'onde	Division du compensateur
260	5 200	27
270	5 250	24
280	5 400	21
290	5 300	20
300	5 600	17
310	5 650	15
320	5 750	10
330	5 900	6
340	6 000	5
350	6 150	5
360	6 400	4
370	6 500	3

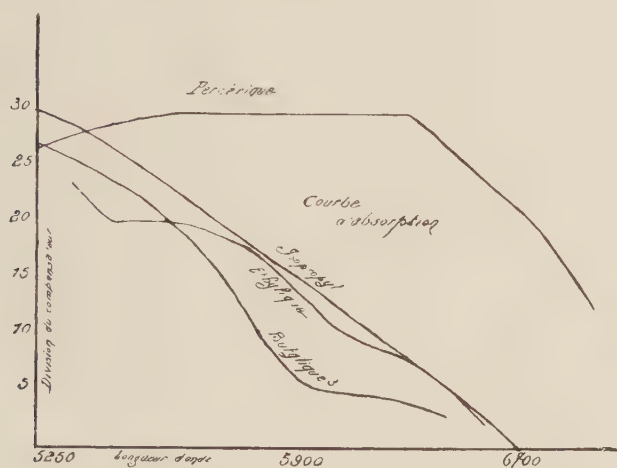
Alcool isopropylique

Division du tambour	Longueur d'onde	Division du compensateur
260	5 250	29
270	5 200	29
280	5 400	26
290	5 300	25
300	5 600	19
310	5 650	20
320	5 750	17
330	5 900	13
340	6 000	11
350	6 150	9
360	6 400	6
370	6 500	5
380	6 620	4
390	6 750	2

Alcool éthylique

Division du tambour	Longueur d'onde	Division du compensateur
270	5 200	22
280	5 400	20
290	5 300	20
300	5 600	21
310	5 650	18
320	5 750	17
330	5 900	14
340	6 000	11
350	6 150	9
360	6 400	9
370	6 500	5
380	6 620	3

Représentation graphique. — Pour des raisons de commodité et d'exactitude graphique, nous avons effectué notre représentation en portant en abscisses les longueurs proportionnelles aux divisions du tambour et en ordonnées le déplacement du compensateur.



Les courbes d'absorption représentées sur la figure ci-contre sont celles que donne le cérintrate avec les types d'alcools suivants : éthanol 1, propanol 2, butanol 3. Chacun de ces alcools présente une courbe d'absorption particulière sans élément caractéristique dans le spectre visible, les variations diffèrent de l'une à l'autre en restant toutefois dans les mêmes limites, c'est-à-dire comprises entre 5 250 U. A. et 6 700 U. A.

Le percér carbonate montre un spectre ayant le maximum de surface d'absorption et légèrement plus étendu, il est notablement différent de celui des alcools, et ne contient aucun élément caractéristique, mais il ne saurait à lui seul créer une différence suffisante permettant de séparer nettement l'état percérique de l'état céri-alcool que nous avons étudié d'autre part.

CHAPITRE V

Action des céricarbonates alcalins sur les acides alcools, les acides phénols, les cétones à forme énolique.

Action sur les alcools simples et les polyalcools.

L'addition d'alcools simples (méthylique, éthylique, etc.), aux céritartrates alcalins en solution contenant 3 o/o CeO^2 dans un carbonate alcalin ne s'accompagne d'aucun phénomène bien marqué ; aucun changement de coloration et une réduction relativement lente exigeant plusieurs jours.

Les polyalcools (glycérine, mannite, glycol) dissolvent plus abondamment le céricarbonate; ceci correspond à ce qu'on voit souvent pour les polyalcools vis-à-vis de certains dérivés basiques alcalins : au bout de quelque temps, il se fait un précipité gélatineux céroso-cérique, puis céreux. Dans cette dissolution à aucun moment, il ne s'est manifesté de coloration nouvelle analogue à celles que nous constaterons au paragraphe suivant.

Action sur les phénols.

Phénol ordinaire. — L'addition de céricarbonate alcalin à une solution de phénol aqueux ou légèrement alcalin donne un liquide rouge-brun assez stable en présence d'un léger excès de phénol. Il ne se précipite que très peu de carbonate céreux, ce qui indique une réduction du sel

cérique assez peu marquée. Cette solution est décomposable par l'acide acétique faible qui libère le phénol et donne un sel cérique dissous, la destruction du phénol par oxydation ne se fait qu'en faible proportion. Malgré l'impossibilité d'isoler cette combinaison, nous ne pouvons guère en douter et il est possible qu'en cherchant avec quelques phénols déjà substitués par un radical électro-négatif on obtienne de meilleurs résultats.

Thymol. — La solution aqueuse ou légèrement alcaline de thymol additionnée de céricarbonate alcalin donne une coloration rouge très fugace et à la disparition de cette coloration succède un précipité blanc que nous avons pu déterminer comme un mélange cérique et de dithymol. Nous n'avons point davantage poussé nos investigations sur les corps à fonction phénol.

Nous pouvons retenir de ces deux exemples que le céricarbonate alcalin se comporte comme un réactif d'oxydation relativement doux vis-à-vis des corps à fonction phénol, qu'il donne une coloration rouge-brun que nous considérons comme caractéristique des dérivés cériques alcalins et des phénols.

Actions des céricarbonates alcalins sur les acides alcools et les acides phénols.

a) Nous considérerons l'action en milieu alcalin en présence de l'acide alcool :

1° *En présence d'un excès de céricarbonate.* — Si l'on fait agir une solution de céricarbonate contenant 3 o/o de CeO^2 sur l'un des acides alcools suivants : lactique, malique, citrique, on obtient une solution jaune qui conserve l'état cérique assez longtemps à la température ordinaire,

il se forme sans doute un sel double alcalino-cérique que nous n'avons pas étudié, d'ailleurs cette dissolution ne tarde pas à se réduire en se décolorant si l'on élève quelque peu la température. Avec l'acide tartrique, il se précipite un mélange de tartrate acide alcalin et de tartrate céreux.

2° *En présence d'un excès d'acide alcool.* — Tous les acides alcools *en excès* agissant sur une solution de céricarbonate alcalin donnent une coloration rouge orangé qui diffère un peu de celle des céritartrates agissant sur les mêmes corps, la réduction s'effectue ensuite au bout de quelques heures à la température ordinaire. Peut-être se fait-il quelque peu de céritartrate, mais les circonstances de sa formation ne sont point favorables à son isolement.

Nous examinerons dans le chapitre suivant comment nous pouvons réaliser cette combinaison avec toute la stabilité nécessaire pour l'étudier.

b) *Avec les acides phénols.* — L'addition d'acide salicylique ou de salicylate de sodium au céricarbonate de sodium en solution à 3 o/o environ, donne un liquide brun foncé, stable pendant un certain temps. Si l'on fait varier les proportions de l'un et de l'autre, on aboutit toujours à une solution fortement colorée et incristallisable. Ce corps se réduit lentement d'ailleurs lorsqu'on élève la température. Il n'a pas été possible d'en isoler un composé cérisalicylique. Nous pouvons considérer ce corps comme un cérisalicylate de sodium sans avoir beaucoup d'autres raisons de le prouver jusqu'ici. Nous avons pu retirer de cette combinaison rouge une notable quantité d'acide salicylique inaltéré ; si cette coloration brune est le résultat d'une fixation cérrique, on peut au moins constater que l'altération a été faible (La démonstration de l'inexistence d'un salicylate percérique a été faite au chapitre II).

Nous avons sans plus de succès essayé la combinaison de

l'hydrate cérique avec la fonction phénol du salicylate de méthyle. Nous obtenons ici un précipité rouge brun insoluble dans l'eau et les principaux dissolvants organiques, qu'il a été impossible d'isoler.

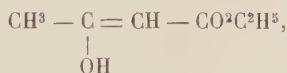
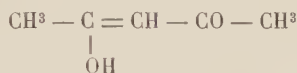
L'emploi d'autres combinaisons basiques conduirait peut-être à un résultat, mais nous ne l'avons pas essayé.

Acides cétoniques et dicétones.

Poursuivant nos recherches à l'égard de tous les corps ayant des oxydriles disponibles, nous avons tenu à examiner les dicétones B et les acides B cétoniques



qu'on peut écrire sous leur forme énolique :



nous avons donc fait réagir sur chacun de ces corps les céricarbonates alcalins.

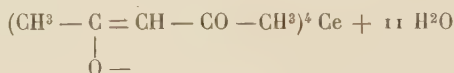
1° Avec acétylacétate d'éthyle en solution aqueuse, coloration rouge et peu stable qui laisse place à un carbonate cérique qui se dépose ;

2° Avec acétylacétone en solution aqueuse à 10 o/o, coloration rouge foncé, relativement stable, de teinte presque identique à celle du phénol et de l'acide salicylique. Nous avons examiné de plus près cette réaction et voici les résultats obtenus :

La solution de céricarbonate alcalin est obtenue en dissolvant à saturation du nitrate cérique ammoniacal dans du CO^3K^2 à 40 o/o. On obtient ainsi un liquide contenant en solution environ 3 o/o de CeO^2 et en outre du NO^3K et du $\text{CO}^3(\text{NH}^4)^2$. On le centrifuge afin de l'obtenir limpide.

Si l'on ajoute cette solution goutte à goutte à une solution aqueuse d'acétylacétone acidulée par l'acide acétique, il se forme une abondante cristallisation d'un corps à reflets mordorés d'un très bel aspect.

Ce corps que nous avons pu identifier avec le dérivé cérique de l'acétylacétone :



déjà obtenu par un autre procédé par Job et Goissedet qui lui ont attribué les caractéristiques suivantes :

Point de Fusion	171°
Poids Moléculaire	536
CeO^2	0,320
pour 1 gr. sel anhydre	

Nous avons obtenu les constantes suivantes après recristallisation :

Point de fusion : 170°		Eau d'hydratation		26,50 o/o
		Trouvé		Calculé
Sel anhydre	} Dosage du Ce en Ce O ² sur 0,25	0,078		0,080
		0,110		0,117
		Dosage du C sur 0,25		

Ce corps est d'une solubilité remarquable dans un grand nombre de dissolvants organiques neutres, alcool, éther,

CCl_4 , $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$, C^6H^6 , en donnant une solution rouge-brun. On peut le recristalliser anhydre dans CCl_4 . La cryoscopie faite par Job et Goissedet dans la benzine présente une légère anomalie qui n'a pas reçu jusqu'ici d'explication.

N. B. — Nous présentons dans la Planche II une cristallisation du sel hydraté obtenu par le procédé indiqué ci-dessus.

CONCLUSION

Les solutions céri-alcalines n'agissant sur les alcools simples et les polyalcools qu'avec une certaine lenteur, il se fait une simple réduction qui ne semble accompagnée d'aucun phénomène même accessoire intéressant.

Sur les phénols simples, tels que le phénol ordinaire et ses homologues tel que le thymol, il y a coloration rouge foncé plus ou moins stable et parfois oxydation nette conduisant au doublement de la molécule (Exemple : Dithymol).

Avec les acides phénol et les cétones énoliques, coloration rouge foncé assez stable, que nous attribuons à la présence de l'oxydrile phénolique.

Nous admettrons jusqu'à preuve du contraire que l'hydroxyde cérique est fixé sur la fonction phénol en formant un céri-acide d'une solidité peu élevée que nous n'avons pu mettre en évidence par les divers procédés employés.

Nous serions assez disposé à assimiler cette action du sel cérique alcalin à celle du FeCl_3 sur les phénols et acides phénols ; elle s'en rapproche si l'on compare la stabilité assez étroite des deux dérivés et les circonstances de leur formation, le dérivé cérique se forme dans une solution d'un pH voisin de 10, le dérivé ferrique au contraire se forme à pH environ 7.

L'existence de chacun se trouve assez limitée aux environs de ces deux concentrations et les produits résultants, à la coloration près, doivent être sensiblement de même nature.

Dérivés alcalins des céri-acides alcool.

Nous grouperons dans ce paragraphe l'action de l'oxygène en milieu alcalin de concentration 2N sur le sel céreux d'un acide alcool ou polyalcool. Les acides suivants ont été examinés : lactique, malique, tartrique, gluconique, mucique, quinique.

L'acide tartrique se prêtant mieux que les autres à une étude approfondie, nous la développerons séparément comme un bel exemple d'oxydation du cérium en milieu alcalin, accompagné de l'éthérification des oxydriles alcooliques.

Dérivés tartriques.

Le cëritartrate de potassium a été préparé par Lortie en trop faible quantité pour que celui-ci puisse faire une étude un peu complète de ce corps ; il a néanmoins proposé une formule sur laquelle nous devons faire des réserves en raison des constantes qui ont été déterminées.

Nous avons également étudié expérimentalement le mode de formation et nous nous écartons sur ce point complètement du processus indiqué par Lortie.

En outre, dans cette note, nous nous proposons de compléter les caractères de ce corps vraiment intéressant.

Nous possédons déjà un certain nombre de complexes tartriques obtenus en milieu alcalin avec le Mn, manganitartrate de Job (18 *bis*), cobaltitartrate de Sénéchal (17), chromitartrate de Mathieu (18).

Dans la formation de tous ces complexes tartriques, le métal passe toujours du minimum d'oxydation à l'état supérieur, sans qu'on puisse affirmer expérimentalement qu'il se forme un composé peroxydé. Dans le cas du Mn, Job a signalé une altération de l'acide tartrique simultanée de la formation du tartrate complexe en $\text{CO}^2 + \text{HCO}^2\text{H}$.

Pour le cobalt et le chrome, il n'en n'est pas question.

En ce qui concerne le cérium, Lortie rattache le processus à celui du Mn ; les résultats expérimentaux que nous avons permettent d'affirmer le contraire ; en outre, il introduit la possibilité d'une peroxydation du cérium sans aucune preuve expérimentale à l'appui, ce qui est en désaccord avec les résultats que nous avons obtenus.

Voici les détails expérimentaux qui vont nous permettre d'établir le type de cette oxydation et les caractéristiques de ce nouveau corps.

Lorsqu'on met une faible quantité (10/o environ) de tartrate céreux dans une solution de tartrate de soude $\frac{\text{M}}{10}$ et qu'on l'agite en présence d'oxygène, le liquide jaunit lentement et progressivement. L'addition d'une nouvelle quantité de tartrate céreux ne provoque aucune variation de la teinte primitive qui continue à s'accroître jusqu'à oxydation totale du composé céreux.

Cette transformation est notablement accélérée lorsqu'on alcalinise le milieu par la soude, mais le résultat final est le même.

Voici le mode opératoire choisi qui diffère peu de celui de Lortie, lequel se rapproche beaucoup de ceux de Job et de Sénéchal, à cette différence près que nous avons employé une potasse exempte de carbonate : 10 gr. de tartrate céreux sont mis en suspension dans 60 cm³ de KOH pure 2N ; la dissolution est presque complète. On introduit dans un flacon de 2 litres rempli d'oxygène et bouché. On laisse 24 heures en contact en agitant de temps en temps, le

liquide devient jaune verdâtre progressivement (couleur olive), puis rougeâtre (couleur bichromate) ; toute addition de tartrate céréux capable de servir d'accepteur vis-à-vis d'un oxygène labile n'atténue pas la coloration, ce qui permet d'exclure de suite la formation d'un peroxyde.

La solution finale possède une coloration rouge bichromate avec reflets verdâtres, elle ne contient qu'un faible dépôt blanc jaunâtre qu'on élimine par centrifugation ; évaporée à une température inférieure à 50°, puis dans le vide, cette solution abandonne au bout d'un certain temps des cristaux rouges très purs.

Après deux recristallisations, on obtient des cristaux très nets d'apparence hexagonale dont nous indiquerons les caractéristiques plus loin.

Nous pouvons remarquer dans l'obtention de ce composé, l'absence à peu près complète de dérivé cérique autre que le céritartrate, céricarbonate par exemple, ce qui exclut toute idée d'une action oxydante du composé cérique sur une partie du tartrate et aboutissant à sa destruction partielle.

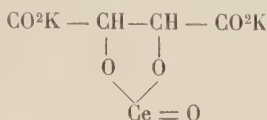
Nous nous en sommes d'ailleurs rendu compte en effectuant dans la liqueur alcaline cérotartrique le dosage de l'acide tartrique comparativement avec celui de la liqueur céritartrique obtenue après oxydation.

La quantité d'acide tartrique est de 36,50 o/o dans le premier cas, contre 35,40 dans le second, ce qui est exact aux erreurs d'expériences près.

Les conditions expérimentales optima réalisées pour l'obtention du céritartrate de potassium excluent toute idée de destruction de l'acide tartrique au cours de cette réaction.

Ceci nous amène à interpréter cette formation de la façon suivante : le tartrate céréux se dissout dans la soude ou la potasse diluée presque en totalité, dans ce milieu céréux alcalin, la fixation d'O se fait sans doute concurremment avec le complexe tartrique qui n'est autre qu'une

sorte d'éthérification entre les alcoyles tartriques et les radicaux cériques ; d'ailleurs le temps appréciable que met cette double réaction à s'accomplir nous permet cette interprétation. Voici d'ailleurs la formule adoptée par Lortie qui pourrait peut-être représenter les faits connus :



et correspond à la structure des manganitartrates et des cobaltitrates où le cérium est engagé dans le radical électro-négatif à la façon du Bi et de Sb dans les émétiques. Nous verrons en étudiant les propriétés de ce corps que cette formule ne peut être acceptée ainsi.

Analyse du céritartrate de potassium.

Pour établir la composition de ce produit, nous avons séparé et dosé les trois constituants : acide tartrique, oxyde cérique, le potassium.

Acide tartrique. — La séparation quantitative n'allait pas sans quelque difficulté en raison de la facile altération de l'acide tartrique en présence d'acide minéral et d'oxyde cérique.

Il est nécessaire de détruire le complexe céritartrique, pour ce faire, nous avons employé l'hydrosulfite de soude en milieu neutre, la réduction est lente même à chaud, ce qui montre la *stabilité assez grande* de ce corps en milieu neutre ou alcalin. La réduction se termine en acidulant la liqueur avec HCl ⁽¹⁾.

(1) La stabilité de ce produit est relativement élevée en présence d'alcool éthylique.

La solution contient en solution acide un sel cérique, de l'acide tartrique libre, du KCl.

Le cérium peut être précipité complètement à l'état de CeO^3 après addition de H^2O^2 sans excès et alcalinisation légère par la soude 2N. La liqueur filtrée ne contient que du tartrate de potassium en solution HCl. Cette solution permet de titrer sur une partie la potasse à l'état de perchlorate et sur la seconde l'acide tartrique. Pour celui-ci, nous avons employé la méthode de François à l'état de tartrate de chaux et titré ce dernier avec une solution de MnO^4K , comparativement avec une solution d'acide tartrique déterminée acidimétriquement. Ce procédé nous a donné toute satisfaction. Voici les résultats :

Calculés		Trouvés	
CeO^2	35,92 o/o	CeO^2	36 o/o
K^2O	21,64 »	K^2O	21,20 »
$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4(\text{OH})^2$	33,78 »	$\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4(\text{OH})^2$	34,50 »
H^2O	12,40 »	H^2O	12,40 »

Les rapports des constituants entre eux sont les suivants :

Calculés		Trouvés	
$\frac{\text{Acide tartrique}}{\text{CeO}^2}$	1,063	$\frac{\text{Acide tartrique}}{\text{CeO}^2}$	1,05
$\frac{\text{Acide tartrique}}{\text{K}^2\text{O}}$	1,62	$\frac{\text{Acide tartrique}}{\text{K}^2\text{O}}$	1,62

Voici la formule de ce cëritartrate de potassium indiquée par Lortie à l'eau d'hydratation près :



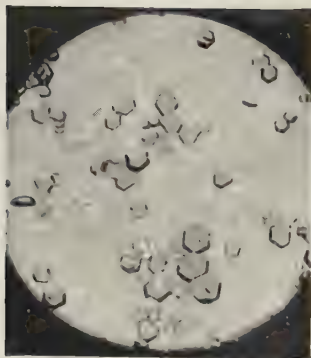


Fig. I

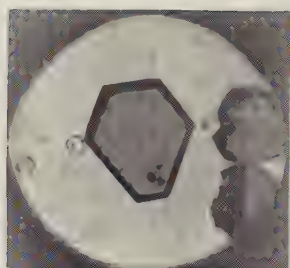


Fig. II



Fig. IV

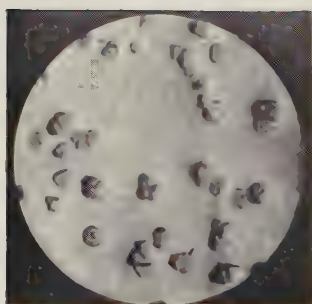


Fig. V

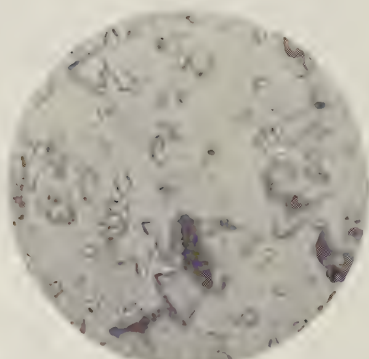


Fig. VI

Détermination du pouvoir rotatoire.

Le produit cristallisé à $6\text{ H}_2\text{O}$ est mis en solution dans l'eau à 1 pour 15.

Cette solution contient donc 7,6 o/o de produit anhydre.

Pouvoir rotatoire δ à $16^\circ = +10^\circ 5$; $l = 1$; $t = 16^\circ$, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire spécifique de $137^\circ 5$, à la température de 16° .

Préparation du céritartrate gauche de K.

Il y a peu de choses à ajouter concernant la préparation de ce corps, tout au plus peut-on constater une augmentation de la solubilité dans l'eau pour le corps gauche.

La détermination de son pouvoir rotatoire nous a servi de contrôle pour le corps droit.

Solution contenant 4,70 o/o de produit anhydre.

Pouvoir rotatoire l observé = $-6^\circ 5$; $l = 1$; $t = 16^\circ$, ce qui correspond à un pouvoir rotatoire spécifique de $-137^\circ 3$ à la température de 16° .

Formes cristallines. — Les cristaux dérivent exclusivement d'un prisme hexagonal avec la modification $b \frac{p}{m}$. Ce prisme est très surbaissé.

C'est la forme la plus fréquente en milieu neutre. En milieu alcalin, cas habituel de la préparation, on obtient le dihexaèdre $b \frac{p}{m}$ parfois épointé.

Figures 1-2. — Prisme hexagonal fortement surbaissé et souvent modifié suivant $b \frac{p}{m}$.

Figure 3. — Dessin des trois formes les plus fréquentes.

Figure 4. — Dihexaèdre et hexaèdres. $G = 100$.

Figure 6. — Début d'une microcristallisation avec dihexaèdres en abondance. $G = 250$.

Propriétés du céritartrate.

Cristaux de couleur rouge-grenat rappelant ceux d'acide chromique, non déliquescents, solubles dans un peu moins de leur volume d'eau. Cette solution jaune rougeâtre se conserve assez longtemps à l'état concentré, elle est neutre à la phtaléine. Diluée et à chaud, tend à former un sel basique insoluble. En milieu alcalin, la coloration vire un peu au brun olivâtre sans altération, pour revenir à sa couleur primitive par neutralisation. L'excès d'un acide organique (acétique) précipite un corps jaune d'apparence amorphe, colloïdal, lent à se déposer ⁽¹⁾.

Voici comment il convient d'opérer pour isoler l'acide céritartrique :

Le céritartrate est dissous dans 5 à 6 fois son poids d'eau, on l'additionne d'un léger excès d'acide acétique qui met en liberté le complexe cérique qui apparaît sous forme d'une solution d'apparence colloïdale. En l'additionnant progressivement d'alcool à 95°, on obtient un précipité jaune serin qu'on peut séparer par centrifugation et laver avec de l'alcool puis sécher avec alcool et éther.

Ce précipité séché se présente sous forme d'une poudre jaune, finement cristalline, soluble dans l'eau en donnant une solution jaune louche. Par addition progressive de potasse à 10 0/0, il se redissout en donnant une solution jaune rougeâtre ressemblant à la solution de céritartrate

(1) Le CO_2 ne provoque aucun changement apparent dans l'aspect de la solution, on peut considérer qu'il est incapable de séparer un acide céritartrique.

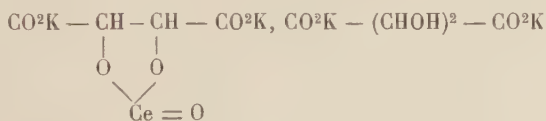
de potasse primitive et dont on peut faire cristalliser des cristaux rouges semblables au produit original. Nous sommes donc bien en possession du complexe céritartrique pur dont l'analyse répond à la constitution suivante :

	Théorie	Trouvé
CeO	51,2	53
C ⁶ H ⁶ O ⁶ . . .	48,85	(pondéral) 52
K.	0	(volumétrique) Traces infimes

Ce qui correspond sensiblement au complexe dont nous avons donné ci-dessus la formule.

N. B. — Nous avons obtenu la dissolution de ce complexe dans la soude diluée donnant un dérivé sodique de cristallisation difficile ainsi que dans la lithine où le produit obtenu est déliquescent.

Discussion de la formule. — La formule ci-dessus considérée par Lortie comme exacte ne se justifie pas complètement ; il faut bien admettre évidemment une éthérification des OH par l'hydrate cérique, ainsi que cela a lieu pour les antimonio et bismuthotartrates, mais la proportion de K par rapport au reste cérique oblige Lortie à écrire :



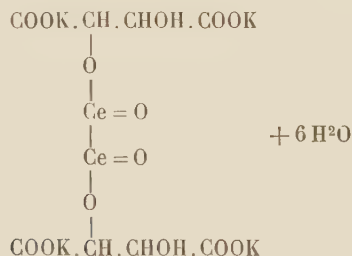
ce qui en fait en réalité un céritartrate contenant associé, une molécule de tartrate neutre de potassium, mais nous ne pouvons guère admettre après examen de la forme cristalline et du pouvoir rotatoire qu'il en soit ainsi.

Voici les arguments que l'on peut tirer de l'examen de ces diverses propriétés.

1° *Pouvoir rotatoire.* — Si la fixation du CeO^2 avait lieu sur les deux oxydriles centraux, on aurait une formule symétrique, donc exempte du pouvoir rotatoire, et il ne reste plus que la rotation du tartrate neutre de K dont la valeur de 28,8 est très éloignée du pouvoir rotatoire observé. Il faut donc admettre que les deux molécules d'acide tartrique forment un ensemble avec le CeO^2 et le K.

2° *Forme cristalline.* — Nous avons indiqué que le céri-tartrate répondait à la symétrie hexagonale, par ailleurs le tartrate neutre de K est clinorhombique, comment donc admettre que le second puisse changer sa symétrie au profit du premier.

En outre, nous pouvons considérer que les dérivés cériques qui répondent souvent à la symétrie hexagonale ont pu influencer la molécule tartrique en lui communiquant leur symétrie propre, nous sommes obligés de conclure à un ensemble qui cadrerait bien avec la formule suivante :



d'autre part, la grosseur de la molécule, son état de dissociation qui est appréciable ne nous permet guère de compter sur la cryoscopie pour trancher cette question, mais nous estimons que les divers arguments que nous venons de fournir permettent de maintenir la formule indiquée.

N. B. — Il eût été sans doute plus élégant de représenter les deux CeO^2 éthérifiant chaque groupe de deux CHOH ,

mais nous avons préféré conserver à la molécule une certaine dissymétrie afin de justifier son pouvoir rotatoire.

Acides monoalcools.

Acide lactique. — Le lactate céreux s'obtient facilement par dissolution du carbonate dans l'acide lactique. Le sel est presque insoluble dans l'eau. Ce corps mis en suspension dans une solution de OHK dans une atmosphère d'oxygène ne subit qu'une oxydation faible. Le liquide à peine coloré ne contient que des traces de cérium à l'état céreux.

Malate céreux. — Le carbonate céreux se dissout dans l'acide malique en donnant un malate céreux presque insoluble. Ce corps mis en suspension dans une solution de OHK à 10 o/o et agité dans une atmosphère d'oxygène, ne subit qu'une oxydation faible en donnant un liquide à peine coloré, ne contenant pas de cérium cérique dissous.

Acides polyalcools.

Gluconate céreux. — Le carbonate céreux se dissout convenablement dans l'acide gluconique en donnant un gluconate céreux très soluble dans l'eau et déliquescent. On le redissout dans une petite quantité d'eau et on l'additionne d'une solution de OHK à 10 o/o dans les mêmes proportions que dans la préparation du cëritartrate, l'ensemble forme un mélange homogène que l'on introduit dans une atmosphère d'oxygène. Le liquide devient jaune olive, puis rougit. Concentré à basse température, puis abandonné à la cristallisation, il garde l'état sirupeux et aucun des moyens employés habituellement : action d'un solvant organique,

alcool, acétone, n'a permis d'en obtenir de cristaux, d'ailleurs, au bout de quelque temps le corps se réduit partiellement et laisse déposer du carbonate céréux.

Dérivés muciques. — L'acide mucique se combine au carbonate céréux en donnant un sel peu soluble dans l'eau et cristallisation en fines aiguilles. Ce sel mis en suspension dans la potasse à 10 0/0 dans une atmosphère d'oxygène, s'oxyde en dérivé jaune rougeâtre peu stable, au bout de peu de temps revenant à l'état céréux, nous n'avons pu réussir ici encore à isoler un dérivé stable et cristallisé.

Dérivés cériquiniques.

Dérivés cériquiniques. — Nous avons espéré pouvoir obtenir des dérivés intéressants, malheureusement nous avons rencontré quelques difficultés expérimentales qui nous ont empêché d'aboutir complètement.

Le quinate céréux que nous avons préparé par simple dissolution du $(\text{CO}^3)^3\text{Ce}$ dans une solution d'acide quinique à 5 0/0 est un sel très soluble dans l'eau, son pouvoir rotatoire spécifique que nous avons déterminé est de -46° .

Trois gr. de ce corps ont été mélangés à une solution de OHK à 10 0/0 non carbonatée et abandonnée dans une atmosphère d'oxygène. Le liquide devient jaune verdâtre et rougit fortement (grenat foncé). L'évaporation à température de 50° , après neutralisation exacte de l'excès de OHK, puis dans le vide, donne un résidu sirupeux, très foncé, absolument incristallisable par les moyens habituellement employés (alcool, alcool et éther, acétone) et ceci après plusieurs mois.

Son pouvoir rotatoire que nous avons déterminé après une dilution convenable, étant donné l'intensité de la cou-

leur est de -82° pour une solution contenant à l'origine une quantité dissoute de 5 o/o de quinate céréux. Nous pouvons donc conclure à l'existence d'un dérivé cériquinique, grâce à l'augmentation du pouvoir rotatoire, en admettant que la combinaison ait été intégrale. L'impossibilité d'obtenir ce corps à l'état cristallisé ne nous permet pas d'en étudier les constantes. L'addition d'acide acétique en léger excès et d'alcool donne un précipité jaune vif ressemblant un peu à l'acide cécitartrique.

Ce précipité se redissout dans un léger excès de OHK diluée en redonnant la liqueur rouge primitive. Nous l'avons successivement redissous dans OHNa, OHLi, OHNH⁴, sans obtenir de composés cristallisables. Il est possible qu'un travail plus persévérant permettrait de trouver la base qu'il convient de choisir pour aboutir à un produit cristallisé.

CONCLUSION

L'examen de l'action combinée de l'oxygène et d'un acide polyalcool sur un hydrate céréux, nous montre une éthérisation des oxydriles simultanée de la transformation en dérivé cérique que nous avons discutée en temps voulu.

La fixation du dérivé cérique que nous avons pu étudier complètement sur l'acide tartrique, se fait sur les autres acides alcools à une place que nous ne pouvons pas préciser étant donné l'impossibilité où nous nous trouvons d'isoler ces dérivés.

Il n'en reste pas moins certain que le processus de ces réactions simultanées identiques pour tous ces acides polyalcools ne laisse guère de doute sur l'analogie de leur formation.

CHAPITRE VI

Action du nitrate cérique sur l'oxydrile des ammoniums quaternaires ⁽¹⁾.

Comme suite à l'étude de l'action du nitrate cérique sur les OH liés à un carbone, nous avons tenu à examiner le comportement de cet oxydrile quand il est lié à l'azote. Nous avons choisi à cet effet les hydrates d'ammonium quaternaires, bien qu'il n'y ait aucune analogie possible avec les corps précédemment étudiés.

Lorsqu'on opère en milieu neutre ou plus exactement ayant la réaction correspondant au seul cérique utilisé, on obtient un précipité d'hydrate cérique en ajoutant un excès d'hydrate d'ammonium quaternaire. Ce milieu alcalin semble favorable à l'oxydation du dérivé azoté, car on observe la formation de triméthylamine.

Si l'on se met en solution nitrique, les phénomènes sont un peu différents ; au lieu d'un précipité amorphe, on obtient rapidement une fine cristallisation d'un corps jaune qui, en apparence, est une combinaison du nitrate cérique avec un nitrate d'ammonium quaternaire. Nous avons fait ce premier essai avec le tétraméthylammonium.

Nous avons alors cherché à généraliser cette réaction et dans les *essais sommaires* que nous présentons ici, nous

(1) Nous tenons à préciser ici que ce chapitre n'a pour but que de prendre date pour un travail ou doivent être complètement étudiés les dérivés quaternaires dont nous pourrons disposer en choisissant autant que possible les types les plus caractéristiques dans chaque catégorie.

sommes à peu près en mesure d'affirmer que cette réaction est vraiment spécifique des ammoniums quaternaires.

Nous avons été obligé de préparer la plupart des corps qui nous étaient nécessaires, leur préparation est aisée, nous la rappellerons brièvement.

Nous avons tout d'abord fabriqué notre triméthylamine par l'excellent procédé de Delépine (36) qui nous servira de base pour la préparation d'un certain nombre d'ammoniums quaternaires.

Préparation des ammoniums utilisés.

Triméthylamine. — Principe de cette préparation : réduction de l'hexaméthylènetétramine par l'hydrogène en milieu HCl au moyen du zinc.

Mode opératoire. — On place dans un ballon une solution moléculaire, 140 gr. d'hexaméthylènetétramine dans 200 gr. d'eau, puis on y ajoute 800 gr. de zinc et 438 gr. HCl pur. La dissolution du zinc s'effectue en libérant de l'hydrogène, quand elle est complète la transformation est terminée.

L'hexaméthylènetétramine est détruite et le liquide contient un mélange des chlorhydrates d'ammoniaque et de triméthylamine d'où cette dernière est facilement utilisable.

Dérivés iodo-alcoylés. — On libère la triméthylamine mélangée d'ammoniaque en traitant par la soude à chaud et l'on envoie le mélange des deux gaz dans une solution alcoolique de l'iodure d'alcoyle choisi, on obtient de suite la formation de l'iodure de l'ammonium correspondant mélangé de celui des amines formées ; on le sépare aisément par précipitation au moyen d'une lessive de soude

caustique. Par recristallisation dans l'alcool dilué, on obtient le produit à l'état pur. On vérifie sa pureté en y dosant l'iode combiné.

Pour en préparer aisément le nitrate correspondant, on effectue une double décomposition avec molécules égales de nitrate d'argent et d'iodure d'ammonium quaternaire en solution aqueuse, on obtient ainsi une solution de nitrate d'ammonium quaternaire qu'on ramène à la concentration $\frac{2M}{5}$. C'est ainsi que nous avons préparé notre tétraméthyl ammonium.

Préparation du dérivé cérique. — La solution de nitrate cérique à $\frac{2M}{5}$ est additionnée de son volume d'acide azotique D : 1,39, puis on ajoute le double du volume du nitrate d'ammonium quaternaire à la concentration $\frac{2M}{5}$. Le composé d'addition cristallise presque aussitôt et abondamment, il est bon de refroidir un peu 12°-15°. Le précipité cristallisé est alors jeté sur un filtre en verre poreux d'élena et essoré rapidement à la trompe. On le lave plusieurs fois avec de l'éther exempt d'alcool, la dessiccation est rapide, on la termine sous une cloche à vide en présence d'un fragment de potasse.

Le corps ainsi obtenu se présente en cristaux appartenant sans doute au système hexagonal d'une cristallisation très nette, il cristallise anhydre.

Nous en avons effectué l'analyse.

1° *Dosage du CeO^2 .* — Chauffé, il se détruit facilement avec vivacité en laissant un résidu de CeO^2 qu'on pèse. Ce système très simple comporte bien quelques causes d'erreur en raison des projections à peu près inévitables lors de la calcination ; il est préférable d'emprunter la méthode par précipitation au moyen de H^2O^2 en milieu ammoniacal. On

recueille le précipité de peroxyde sur un filtre qui se transforme par calcination en CeO^2 .

2° *Dosage du NO^3H .* — La meilleure méthode nous a semblé être celle de Devarda simplifiée par Cattelain (37). Son principe est basé sur la réduction complète du NO^3H à l'état de NH^3 en milieu alcalin sur l'alliage Devarda. On opère sur 0 gr. 30 de dérivé cérique, on le dissout dans 10 cm^3 d'eau et on précipite le Ce par addition de H^2O^2 en milieu alcalin. La liqueur filtrée ne contenant plus que le nitrate ammonium quaternaire est placée dans un ballon muni d'un tube abducteur et relié à la pipette de Gros (38) qui permet d'opérer l'absorption de l'ammoniaque sous pression réduite en évitant une température plus élevée capable d'altérer l'ammonium quaternaire. Nous avons ainsi obtenu des résultats légèrement plus élevés que la théorie en raison sans doute d'une légère attaque du dérivé azoté (1).

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

		Trouvé	Théorie
		—	—
sur 0,20.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{CeO}^2. \\ \text{NO}^3\text{H} \end{array} \right.$	0,052	0,055
		0,114	0,112

Ce qui correspond à un corps qu'on pourrait écrire à la façon du sel double ammoniacal cérique :



Pour l'instant, nous nous contenterons de le formuler ainsi, nous réservant dans la suite de justifier cette formule.

(1) Nous aurions désiré effectuer ce dosage de No^3H par précipitation au moyen du *formiate de nitron* afin d'avoir un dosage exempt de toute erreur secondaire. Nous n'avons pu jusqu'ici nous procurer ce corps, mais dans l'élaboration définitive du travail nous vérifierons pondéralement tous nos dosages de No^3H .

Propriétés. — Ce corps est soluble dans l'eau où il subit à la fois une hydrolyse et une réduction à l'état céreux, le reste de la molécule ayant subi une altération dont nous n'avons pas encore déterminé la nature.

Cette altération est retardée lorsque la solution est additionnée d'acide azotique. Soumis à l'action de la chaleur, ce corps se décompose en $\text{NO}^2 + \text{CO}^2 + \text{N}$. Cette décomposition se fait avec déflagration légère due à la présence du CeO^2 .

Il cristallise anhydre, ne s'altère pas quand il est bien sec.

Telles sont les principales propriétés de ce corps dont l'étude sera complétée ultérieurement.

Dérivé du phényltriméthylammonium. — L'obtention de l'ammonium quaternaire est facile avec le procédé de Lauth (39). La diméthylaniline se combine facilement en chauffant légèrement avec CH^3I . On obtient de suite le dérivé ioduré de la base quaternaire ; après redissolution dans l'eau du produit de la réaction et précipitation par la soude concentrée l'iodure précipite. On le recristallise dans l'alcool dilué et par double décomposition avec NO^3Ag , on obtient facilement le nitrate correspondant. Les dérivés salins qu'il donne avec les acides picrique, chromique, etc., cristallisent facilement, nous avons obtenu pour notre dérivé de remarquables cristallisations.

Leur obtention ne diffère point de celle du composé précédent : 5 cm³ de la solution cérique $\frac{2\text{M}}{5}$ sont additionnés de 10 cm³ de solution d'ammonium quaternaire et de 5 cm³ NO^3H . On obtient de suite une cristallisation abondante de cristaux brillants ayant l'apparence de prismes hexagonaux.

En modifiant la concentration, on peut obtenir des cristallisations de très bel aspect en feuilles de fougères.

Propriétés. — Ce corps est soluble dans l'eau où il subit, mais plus lentement que le dérivé entièrement méthylé, une hydrolyse et une réduction à l'état céreux. Dans l'eau additionnée d'acide azotique, il se dissout et s'altère beaucoup plus lentement.

Il peut être chauffé vers 250°-300° sans s'altérer et fond en donnant un liquide rouge foncé.

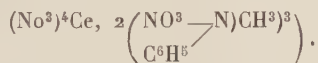
Nous avons pu vérifier qu'une prise d'essai de 0,30 chauffée dans ces conditions, subissait une perte de poids d'environ 3 o/o, ce qui ne correspond pas à une décomposition mais au départ de NO³H interposé.

Malgré ce chauffage, aucune réduction ne se produit et l'état reste cérrique.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

		Trouvé	Théorie
sur 0,20.	{ CeO ²	0,0460	0,0438
	{ NO ³ H	0,086	0,0896

Ce qui justifierait la formule suivante :



Dérivé du méthylpyridinium. — Ce dérivé quaternaire se prépare aisément par l'action du CH³I sur la pyridine, on obtient souvent le dérivé cristallisé au bout de quelques instants.

Parfois l'action est plus lente et il se forme en outre l'iodure de méthylpyridinium polyiodé. Celui-ci étant insoluble dans l'eau précipite par dilution.

On peut facilement faire cristalliser l'iodure de pyridinium par dissolution dans l'alcool dilué et vérifier sa pureté en y titrant l'iode.

Pour obtenir le nitrate correspondant, on opère comme nous l'avons déjà fait en traitant par une quantité calculée de NO³Ag.

Dérivé cérique. — 5 cm³ du nitrate de pyridium en solution $\frac{M}{5}$ sont additionnés de nitrate cérique $\frac{2M}{5}$ à volume égal et de 2 cm³ 5 NO³H (1,39). On obtient rapidement une belle cristallisation d'un produit très stable.

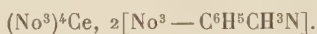
Chauffé, il fond à une température supérieure à 300° sans altération notable.

En solution dans l'eau, il s'hydrolyse et se réduit à l'état cérique. Les produits résultant de cette dégradation ne sont pas encore étudiés.

L'analyse de ce corps a donné les résultats suivants :

		Trouvé	Théorie
		—	—
sur 0,20.	{ CeO ²	0,054	0,051
	{ No ³ H	0,109	0,1062

Ce qui justifierait la formule suivante :



Dérivés alcoylés de l'hexaméthylènetétramine. — Nous avons emprunté au travail de Delépine (40) le meilleur mode de préparation des dérivés iodo-alcoylés de l'hexaméthylènetétramine. Ceux-ci se forment d'ailleurs avec une remarquable facilité.

Iodométhylate. — On chauffe en solution alcoolique au bain-marie des molécules égales d'hexaméthylènetétramine et d'iodure de méthyle, au bout de quelques instants la combinaison s'effectue avec vivacité et après refroidissement, on isole la combinaison cristallisée de l'iodure quaternaire correspondant qu'on peut aisément faire recristalliser dans l'alcool.

Ce corps très soluble dans l'eau peut donner facilement le nitrate correspondant, ainsi que nous l'avons vu pour les iodures d'ammonium quaternaires normaux.

Nous avons aussi préparé le chlorobenzylate (mode opératoire de Delépine) (4o). On chauffe lentement une molécule de chlorure de benzyle et une d'hexaméthylènetétramine en solution dans le chloroforme. Lorsqu'on atteint le point d'ébullition du CHCl_3 , la réaction se déclenche et se termine rapidement.

En refroidissant, on a une abondante cristallisation de chlorobenzylate offrant la composition théorique. On le purifie par cristallisation dans le CHCl_3 bouillant.

On obtient ainsi le corps ayant la composition théorique de la formule :



Ce corps ainsi que le précédent est soluble dans l'eau et donne facilement quand on le traite par le nitrate d'argent en solution, le nitrate de benzylhexaméthylèneammonium.

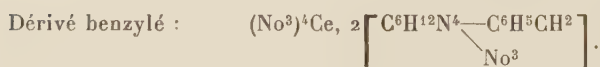
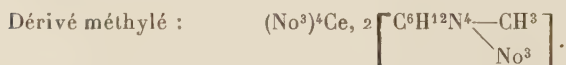
Dérivés cériques des hexaméthylène-ammoniums. — Avec les dérivés benzylés et méthylés, le mode opératoire diffère peu de celui des dérivés précédents, il exige une concentration moins grande en NO^3H , il est encore moins soluble et se précipite immédiatement. On peut les séparer par filtration sur verre poreux et laver à l'éther comme précédemment. On obtient deux produits se ressemblant et ayant une couleur orange, très solubles dans l'eau. Leur solution est rapidement suivie de la réduction du produit qui est plus altérable que les dérivés des ammoniums quaternaires normaux.

Analyse de ces produits. — Pour éviter les projections dues à la calcination directe, nous avons opéré comme il a déjà été dit par précipitation avec H^2O^2 en milieu alcalin,

en recueillant et en calcinant le CeO^3 précipité obtenu à l'état de CeO^2 .

	Trouvé	Théorie
Avec dérivé méthylé CeO^2 , sur 0,20 . . .	0,044	0,0418
Avec dérivé benzylé CeO^2 , sur 0,20 . . .	0,038	0,036

Le dosage du NO^3H et de l'azote total ne nous ayant pas donné complète satisfaction, nous n'en ferons pas état actuellement. Malgré cela, nous pouvons en tablant sur la teneur en CeO^2 attribuer une formule analogue aux dérivés normaux :



Voici succinctement exposés les préliminaires de ces recherches qui seront développées ultérieurement.

PLANCHE II

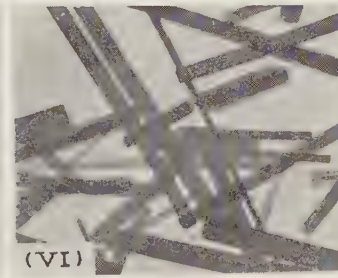
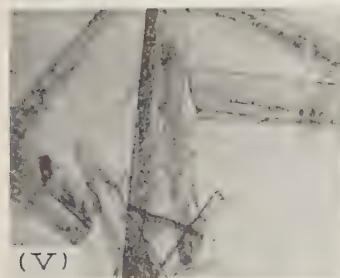
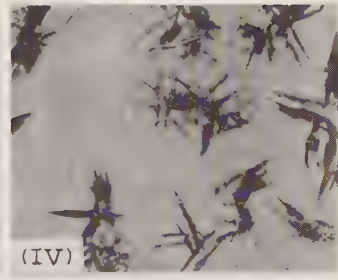
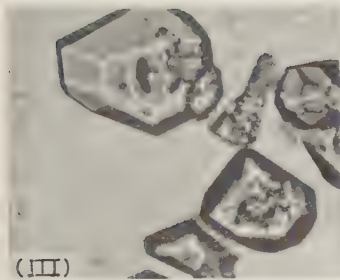
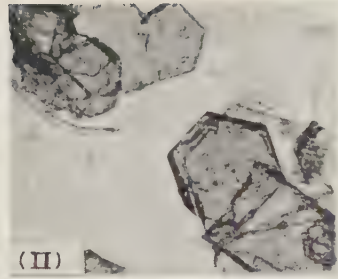
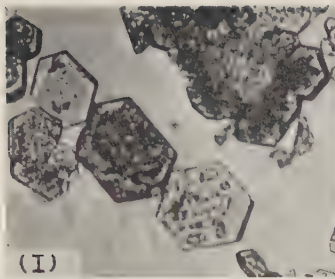


Figure 1. — Dérivé cérique du Tétraméthylammonium.
 Figure 2. — Dérivé cérique du Phényltriméthylammonium.
 Figure 3. — Dérivé cérique du Méthylpyridinium.
 Figure 4. — Dérivé cérique du Méthylhexaméthylénammonium.
 Figure 5. — Dérivé cérique du Benzylhexaméthylénammonium.
 Figure 6. — Dérivé cérique de l'Acétylacétone.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Chapitre II. — Nous avons exposé au début de ce mémoire comment nous avons été amené à reprendre cette étude. Peut-être sommes-nous un peu sévère vis-à-vis des opinions émises par Lortie, mais le souci de l'exactitude nous a autorisé à ces diverses critiques. Et le *chapitre II* fait état de ces critiques par la démonstration expérimentale de l'impossibilité de fournir un dérivé peroxydé dans les conditions énoncées par Lortie, ceci étant d'ailleurs infirmé jusqu'à nouvel ordre par les théories classiques de Job et de plus largement prouvé expérimentalement. Nous indiquons notamment en milieu cérique alcalin l'existence d'une coloration rouge que donnent les acides alcools et que jusqu'ici nous considérons comme caractéristique de la fonction alcool.

Reprenant ensuite notre milieu cérique alcalin, nous avons démontré l'impossibilité expérimentale d'obtenir un salicylate percérique dans ces conditions. Le processus de formation du corps obtenu ne correspond pas à un dérivé percérique.

Dans le paragraphe suivant du même chapitre, nous avons montré l'impossibilité théorique et expérimentale de la formation d'un dérivé percérique formé dans l'action d'un nitrate cérique sur les alcools. Les résultats obtenus, l'allure de la réaction sont suffisamment démonstratifs pour ne permettre aucune hésitation dans cette interprétation.

Chapitre III. — Dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous passons rapidement en revue et qualitativement

les principaux alcools monovalents. Nous en avons examiné un grand nombre et nous avons la conviction que la coloration rouge grenat observée avec le nitrate cérique est bien spécifique de la fonction alcool. Nous pouvons y ajouter les phénols qui donnent aussi cette même couleur avec une altération beaucoup plus rapide.

La coloration obtenue avec les alcools *dépend peu* de l'état d'ionisation de la solution ainsi que nous avons pu le constater. Enfin, nous émettons l'idée qui s'accrédite de plus en plus au cours de réactions entre deux corps que l'état définitif est sans doute précédé d'un état intermédiaire plus ou moins facile à identifier, que dans cette circonstance la coloration nouvelle apparue nous autorise à le supposer ; malheureusement sa stabilité ne nous a permis à aucun moment de l'isoler.

Nous pensons qu'avec les méthodes physiques usitées aujourd'hui permettant de pénétrer plus intimement la constitution des corps, on pourrait sans doute arriver à affirmer l'existence d'une combinaison temporaire.

Quoi qu'il en soit nous avons essayé d'examiner par les moyens à notre disposition l'évolution de cette coloration.

Dans l'étude des alcools simples, la densité des colorations observées rapportée à la vitesse d'action du nitrate cérique ne représente pas particulièrement l'activité réactionnelle de chaque alcool et nos résultats nous montrent par exemple que l'intensité colorante serait de l'ordre de 1 à 2 de l'alcool primaire à l'alcool tertiaire, tandis que la vulnérabilité serait dans les proportions de 1 à 5.

La longueur de la chaîne carbonée de ces alcools semble avoir une influence marquée sur la vitesse d'attaque de ces corps que nous avons pu suivre par la disparition de la coloration, mais nous devons ajouter que le nombre des corps étudiés n'a pu dépasser ceux que leur solubilité permettait de traiter facilement à l'état de solution aqueuse.

A notre connaissance, aucun des oxydants employés jus-

qu'ici n'a permis de suivre aussi facilement la marche de l'oxydation de la fonction alcool, son action peut être assimilée à celle de CrO^3 en solution aqueuse à cette différence près qu'elle s'exerce d'une façon plus exactement mesurable.

Enfin, la comparaison de l'intensité fournie par les divers polyalcools nous a fourni d'intéressants documents sur leur vulnérabilité. Nous avons retrouvé là comme dans l'étude des alcools monovalents l'influence de la longueur de la chaîne et nous avons constaté qu'il s'y ajoutait l'influence *considérable* de la proximité des fonctions alcool secondaire. Peut-être ce nitrate cérique permettrait-il d'étudier avec facilité la position et la valeur des groupes oxydriles fixés sur des molécules diverses ; mais au point où en sont ces recherches, nous sommes obligés de constater son manque de sélectivité vis-à-vis des polyalcools si nous le comparons à l'acide périodique indiqué par Malaprade et dont l'extension a été si bien mise à profit par Fleury et ses collaborateurs pour divers acides alcools.

Les produits de cette oxydation dans le cas où elle est très rapide, ne donnent guère que HCHO , l'acide formique ne se forme que si l'action a été prolongée et la température augmentée, nous avons remarqué l'énorme différence entre l'aptitude réactionnelle de HCHO et celle d'une chaîne d'alcools secondaires. Il se forme en outre un polyose réducteur accompagné sans doute de quelques corps dépourvus du pouvoir rotatoire.

On a pu remarquer que la quantité produite de HCHO est très notablement augmentée lorsque la longueur de la chaîne polyalcool est réduite à son minimum (exemple : glycérine par rapport à la mannite) où elle est proportionnelle (variation du simple au double dans ce dernier cas).

Chapitre V. — Dans ce chapitre, nous avons constaté que les alcools, polyalcools, acides alcools n'ont aucune action

visible sur le céricarbonate de sodium et qu'ils contribuent à réduire ce corps au bout d'un certain temps.

Par contre, les phénols et acides phénols dissolvent le céricarbonate en donnant une couleur rouge foncé assez stable qui n'a pu être isolée. Certains phénols substitués comme le thymol ou le naphтол subissent l'oxydation assez légèrement en donnant le dithymol et le dinaphтол.

La combinaison la plus intéressante est celle que nous avons obtenue avec l'acétylacétone, nous avons ainsi réalisé une méthode nouvelle permettant d'obtenir presque immédiatement une cristallisation de ce corps très intéressant que nous avons reconnu comme étant identique à celui obtenu par Job et Goissedel.

Pour les *acides alcools*, l'*acide tartrique* a donné des résultats très démonstratifs. Nous avons pu étudier complètement les céritartrates droits et gauches et constater leurs magnifiques cristaux qui sont à notre avis les plus remarquables des métallotartrates connus jusqu'ici (abstraction faite des émétiques stibiotartriques). Nous avons adopté une formule faisant intervenir les oxydriles alcooliques ; on pourrait en proposer une autre intéressant soit la totalité des oxydriles au lieu de la moitié.

On pourrait encore ainsi qu'on tend à le faire aujourd'hui, grouper *acide tartrique et cérium* et en faire un ensemble complexe sans préjuger de la position de Ce sur l'acide tartrique, en fait on obtient un complexe relativement solide et bien défini que nous avons étudié.

Pour les *acides monoalcools*, nous n'avons mis en évidence aucun sel coloré. Par contre, les acides gluconique et quinique montrent un processus de combinaison tout à fait semblable à celui de l'acide tartrique, malheureusement nous n'avons pu par les divers moyens employés obtenir le produit à l'état pur. Le dérivé cériquinique notamment en raison de sa stabilité qui semble assez élevée mériterait

d'être repris afin d'en obtenir indirectement des dérivés cristallisés permettant de le définir complètement.

Chapitre VI. — Dans ce chapitre, que nous sommes bien loin de présenter complet, nous tenons surtout à prendre date et à montrer que les ammoniums quaternaires forment facilement en milieu acide un composé d'addition que nous pouvons considérer comme un sel double jusqu'à complément d'étude. Jusqu'ici autant que nous avons pu le constater, cette action est spécifique car les amines ne semblent donner aucun dérivé semblable, nous réservons nos conclusions qui seront développées ultérieurement aussitôt que nous aurons pu expérimenter une plus grande variété de corps.

Le produit d'addition formé a une formule correspondant à une molécule nitrate cérique associée à deux molécules de nitrate d'ammonium quaternaire.

Nous présentons dans ce travail les dérivés avec les ammoniums quaternaires suivants :

Phényltriméthylammonium.

Tétraméthylammonium.

Méthylpyridinium.

Méthylhexaméthylèneammonium.

Benzylhexaméthylèneammonium.

BIBLIOGRAPHIE

1. CLÈVES. — *Bull. Soc. Chim.* [2], **43** (1885), 53.
2. JOB (A.). — *Ann. Ch. et Phys.* [7], **20**, 1900, 230.
3. MULLER. — *Z. f. anorg. Chem.*, **43** (1905), 320.
4. LORTIE. — *Ann. Chim.* [10], **14** (1930), 407.
5. WOLFF. — *Z. Anorg. Chem.*, **45** (1905), 89-115.
6. IMRE. — *Z. Anorg. Chem.* (1927), 214-219.
7. ART. BOURION in *Traité Chim. Minérale* de PASCAL.
8. JOB. — *Ann. Chim. Physique* [7], **20** (1900), 230.
- 8 bis. — *C. R. Ac. Sc.*, **126** (1898), 246.
9. ENGLER. — *Ber. D. Chem.*, **36** (1903), 2650.
10. BAUR. — *Z. f. anorg. Chem.*, **30** (1902), 251.
11. AUTIE. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **41** (1927), 1535.
12. MEYER JACOBY. — *D. Ch. G.*, **33**, 2135.
13. FERNANDÈS. — *Gazz. Chim. Ital.*, **56** (1926), 682-686.
14. JOB et GOISSEDED. — *C. R. Ac. Sc.*, **50** (1913), 7.
15. LORTIE. — *Ann. Chim.* [10], **14** (1930), 408-459.
16. JOB. — *C. R. Ac. Sc.*, **144** (1907).
17. SÉNÉCHAL. — *C. R. Ac. Sc.*, **156** (1913), 625.
18. MATHIEU. — *C. R. Ac. Sc.*, **194** (1932), 1017.
- 18 bis. JOB. — *C. R. Ac. Sc.*, **162** (1911), 265.
19. BOUCHARDAT. — *B. Soc. Chim.* [1], **17**, 433.
20. BAUMÉ. — *Conf. Soc. Chim.*, 1922.
21. LEJEUNE. — *J. Ch. Phy.*, **24** (1927), 7.
22. FÉRY et TASSILLY. — *B. Soc. Pharm.*, **19** (1912), 11.
23. TRONOFF. — *J. Soc. Chim. Russe*, **59** (1927), 1149. D'après le *Bull. Soc. Chim.*
24. PÉAN DE SAINT-GILLES. — *Ann. Phy. Chimie*, **3** (1859), 374.
25. PERDRIX. — *Ann. Fac. Sc. Marseille* (1899).
26. MALAPRADE. — *Bull. Soc. Chim.*, **43** (1928), 683.
27. FLEURY et LANGE. — *J. Ph. Chim.*, **27** (1933), 196.
28. FLEURY et LANGE. — *J. Ph. Chim.*, **27** (1933), 315.
29. LANGE. — *Thèse Doct. Ph. Paris* (1933).
30. BOUGAULT et GROS. — *J. Ph. Chim.*, **26** (1922), 5.
31. VORLANDER. — *Methon als aldehydreagens, Zeitsch. für Anal. Chem.*, **77** (1929), 241. D'après *B. Soc. Chim.*

32. BOUGAULT et BADREAU. — *J. Ph. Chim.*, **7** (1926), 24.
33. DUPARC. — *Helv. Chim. Acta*, **11** (1928), 7.
34. FURMAN. — *J. Am. Soc. chem.*, **50** (1928), 755.
35. DUQUENOIS. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **1** (1934), 484.
36. DELÉPINE. — *B. Soc. Chim.*, **13** (1895), 128.
37. CATTELAÏN. — *J. Ph. Chim.*, **20** (1934), 106.
38. GROS. — *J. Ph. Chim.*, **19** (1934), 156.
39. LAUTH. — *B. Soc. Chim.*, **7** (1867), 219.
40. DELÉPINE. — *B. Soc. Chim.*, **15** (1895), 135.
-

VU : *Le Président*,
J. BOUGAULT.

VU : *Le Doyen de la Faculté*,
PAUL GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	1
CHAPITRE PREMIER. — <i>Principaux dérivés utilisés. Leur basicité. Leurs transformations</i>	
Sels de cérium utilisés	6
Conditions d'oxydation du cérium.	8
Oxydation en milieu acide	11
Dosage du cérium. Techniques employées	12
CHAPITRE II. — <i>Critique des travaux de Lortie</i>	
1. — Etude des combinaisons du cérium quadrivalent avec CO_2 et les carbonates alcalins	14
2. — Combinaisons du cérium trivalent avec l'acide tartrique et les tartrates alcalins.	20
Etude de la peroxydation du cérium en milieu alcalin et en milieu acide	20
CHAPITRE III. — <i>Action du nitrate cérique sur les alcools et polyalcools</i>	
Alcools monovalents	23
Variations de la coloration spécifique avec les alcools et les polyalcools	32
Etude de la vitesse de la réaction	35
Vitesse comparée des diverses classes d'alcool en présence du cérinite.	36
Vitesse de la réaction en fonction du temps . . .	39
Etude particulière des polyalcools	41
Etude des produits formés dans l'oxydation des polyalcools par le nitrate cérique	45

	Pages
CHAPITRE IV. — <i>Couleur et examen spectroscopique des dérivés du cérium</i>	53
Etalonnage de l'instrument	55
CHAPITRE V. — <i>Action des céricarbonates alcalins sur les acides alcools, les acides phénols, les cétones à forme énolique</i>	60
Action sur les alcools simples et les polyalcools.	60
Action sur les phénols	60
Actions des céricarbonates alcalins sur les acides alcools et les acides phénols	61
Acides cétoniques et dicétones	63
Dérivés alcalins des céri-acides alcools	66
Dérivés tartriques.	66
Analyse du céritartrate de potassium	69
Détermination du pouvoir rotatoire	71
Préparation du céritartrate gauche de K.	71
Propriétés du céritartrate.	72
Acides monoalcools	75
Acides polyalcools.	75
Dérivés cériquiniques.	76
CHAPITRE VI. — <i>Action du nitrate cérique sur l'oxydrile des ammoniums quaternaires.</i>	78
Préparation des ammoniums utilisés	79
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.	87
BIBLIOGRAPHIE	93
TABLE DES MATIÈRES.	95

SORTI DES PRESSES DE
L'IMPRIMERIE BARNÉOUD
= LAVAL (FRANCE) =

